

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. А. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 110, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
А. А. Дезин. Смешанные задачи для некоторых параболических систем	503
Ю. Д. Максимов. Оценки коэффициентов для некоторых классов аналитических функций	507
Э. Г. Позняк. Аппроксимация бесконечно малых изгибов поверхностей нулевой кривизны	511
А. А. Талалян. О сходимости ортогональных рядов	515
В. А. Чечик. Приближенный метод решения систем сингулярных дифференциальных уравнений	517
З. И. Шарагина. Локальные предельные теоремы для некоторых схем циклических процессов	521
С. Д. Эйдельман. Нормальные фундаментальные матрицы решений параболических систем	523

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. А. Эфрос. Определение наибольших безводных и безгазовых дебитов несовершенных скважин методом вязкостной аналогии	527
--	-----

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Я. С. Уфлянд. Осесимметричная задача теории упругости для полупространства с круговой линией раздела граничных условий	531
--	-----

ФИЗИКА

И. Ф. Гинзбург. О выходе из области слабой связи в двухзарядной мезонной теории	535
В. П. Джелепов и В. И. Москалев. Полное сечение рd-взаимодействия в интервале энергий 390—650 Мэв	539
Ф. А. Королев, В. С. Марков, Е. М. Акимов и О. Ф. Куликов. Экспериментальное исследование углового распределения и поляризации оптического излучения электронов в синхротроне	542
Ю. М. Ломсадзе. О потенциале парных теорий ядерных сил	545
Ф. Ш. Шифрин. Метод изучения электронных термов двухатомных молекул. Электронные термы и длины молекул щелочных металлов и их гидридов	549

- Н. В. Лобанова. О природе цветового зрения аномальных трихроматов . . . 552

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- А. Л. Белинский. Исследование образования кристаллов мартенситных фаз методом микрокино съемки . . . 556
В. С. Комельков и Г. Н. Аретов. Получение больших импульсных токов . . . 559
В. Д. Чистота, С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер. Влияние активной смазочной среды на процесс волочения металлов . . . 562

ХИМИЯ

- А. Г. Аникин, Я. И. Герасимов, Г. М. Дугачева и Н. Н. Кожевников. Исследование чистоты и температур кристаллизации некоторых органических соединений . . . 567
А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский. О каталитической гидрогенизации производных триптицена . . . 571
О. А. Реутов и Лу Цзин-чжу. Стереохимия реакции симметризации 3-бром-меркуркамфоры . . . 575

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Х. И. Амирханов и А. М. Керимов. Исследование теплоемкости C_v 96% этилового спирта в критической области . . . 578
А. А. Бабушкин и А. В. Уваров. Исследование адсорбции и поверхностных реакций этилового спирта на окиси алюминия методами инфракрасной спектроскопии . . . 581
А. А. Берлин и Е. А. Пенская. Об образовании активных молекул при криолизе водных растворов крахмала . . . 585
Е. И. Донцова. Изотопный обмен кислорода минералов-окисей с CO_2 и его использование для определения величины активной поверхности . . . 588
С. Г. Майрановский. О полярографическом поведении четвертичных пиридиневых солей . . . 593
С. Г. Мокрушин и Ю. А. Варвас. Электрофорез дисперсных частиц на межфазной поверхности жидкость — газ . . . 597
А. Б. Таубман и С. А. Никитина. О роли физико-химических факторов при взаимодействии частиц пыли с каплями растворов поверхностно-активных веществ . . . 600

БИОХИМИЯ

- Е. В. Будницкая, И. Г. Борисова и А. Г. Пасынский. Влияние ионизирующей радиации на активность липоксидазы из сои . . . 603
З. С. Каган. Влияние состава буферного раствора на уреазную активность бактериальных клеток и экстрактов . . . 607
Н. П. Козьмина, В. Н. Ильина и Л. А. Бутман. Клейковидные белки зерна ржи С. М. Прокошев и А. К. Романова. Фторацетатное торможение дыхания и взаимопревращений органических кислот в растительной ткани . . . 612

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- В. В. Гончаров. О хромшпинелидах в отработавшем сводовом магнетитохромитовом огнеупоре . . . 617
П. А. Теснер. О механизме образования кокса . . . 620

ГЕОЛОГИЯ

- О. М. Анастасьева и Е. Е. Мигачева. Новые данные о возрасте и палеогеографии пестроцветов мезозоя юго-запада Русской платформы . . . 622
Г. Н. Бровков. Эоценовые отложения Буковинских Карпат . . . 627
О. С. Вялов. О сопоставлении палеогена Средней Азии, Кавказа и Крыма . . . 633
П. В. Зарицкий. Карбонатные конкреции угленосных отложений как показатели фациальных условий осадконакопления . . . 638
В. Т. Мордовский и Н. Т. Куренков. О взаимосвязи рельефа кровли соленосной толщи с тектоникой ее постели в центральной части Лено-Ангарской синеклизы . . . 638
А. А. Пронин. Взаимоотношение основных тектонических структур восточного склона Среднего и Южного Урала . . . 642

- И. Н. Аникин. О возможности кристаллизовать вольфрамат кальция из системы $\text{LiCl} - \text{CaWO}_4$ 645
- Н. В. Логвиненко и С. И. Шуменко. К изучению обломочного кварца 647

ПЕТРОГРАФИЯ

- Н. Н. Синельников. О кристобалите и его превращении в тридимит 651
- А. Б. Травин. Микроскопические признаки динамометаморфизма в ископаемых углях 655

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

- В. А. Чернов и Н. И. Беляева. О скорости реакции замещения в почвах поглощенных ионов водорода ионами алюминия 658

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Г. Г. Астрова и И. П. Морозова. К систематике мшанок отряда *Cryptostomata* 661
- П. И. Дорофеев. О плиоценовой флоре Самарской луки 665
- Н. Н. Дунаева. Существует ли род *Rhomboporella* Bassler? 668
- Нестор И. Новожилов и И. М. Варенцов. Новые *Conchostraca* из живецкого яруса Тувы 670

ЦИТОЛОГИЯ

- В. Г. Петрова. Цитохимические исследования яйцеклеток рыб 674

ГИСТОЛОГИЯ

- О. И. Топчиева. О реактивных изменениях эндометрия при действии химических раздражителей 677

ГЕНЕТИКА

- И. М. Суриков. О составе популяции ржи по самофертильности составляющих ее растений 680

ГИДРОБИОЛОГИЯ

- Н. Г. Виноградова. Некоторые закономерности вертикального распределения абиссальной донной фауны Мирового океана 684
- Э. Д. Мордухай-Болтовская. Некоторые данные по биологии *Leptodora kindtii* Focke и *Bythotrephes Leydig* Рыбинского водохранилища 688
- М. Н. Соколова. О закономерностях распределения глубоководного бентоса. Влияние макрорельефа и распределения взвеси на пищевые группировки донных беспозвоночных 692

МИКРОБИОЛОГИЯ

- Ю. М. Старков. О механизме инактивации антибиотиков-хинонов дрожжами 696

БОТАНИКА

- Г. И. Родионенко. Пыльца ириса и некоторые закономерности ее эволюции 699

ФИТОПАТОЛОГИЯ

- Н. А. Красильников и М. А. Кублицкая. Микробные токсины и антитоксины в образовании хлороза у виноградной лозы 703

ЗООЛОГИЯ

- Ю. Г. Алеев. О функциональном значении бокового (горизонтального) положения тела у камбалообразных (*Pleuronectiformes*) 707

ПАЗИТОЛОГИЯ

- Н. А. Изюмова. О заражении хищных рыб Рыбинского водохранилища личинками широкого лентеца (*Diphyllbothrium latum*) 711

CONTENTS

MATHEMATICS

A. A. Desen. Mixed problems for certain parabolic systems	50
Yu. D. Maximov. Evaluation of coefficients for certain classes of analytical functions	50
E. G. Pozniak. Approximation of infinitely small flexures of zero curvature surfaces	51
A. A. Talalian. On the convergence of orthogonal series	51
<u>V. A. Checnik</u> . An approximate method of solving singular differential equations	51
Z. I. Sharaguina. Local limit theorems for certain schemes of cyclic processes	52
S. D. Eidelman. Normal fundamental matrices of solutions of parabolic systems	52

FLUID MECHANICS

D. A. Efros. The method of viscosity likeness in determining the maximum water-free and gas-free discharges of imperfect oil wells	52
--	----

THEORY OF ELASTICITY

J. S. Ufland. An axially symmetrical problem in the theory of elasticity for a semispace with a circular division line between the boundary conditions	53
--	----

PHYSICS

I. F. Ginsburg. On leaving the weak bond ground in the two-charge meson theory	53
V. P. Dzhelepov and V. I. Moskalev. Full section of pd-interaction in the 390—650 Mev energy interval	53
F. A. Korolev, V. S. Markov, E. M. Akimov and O. F. Kulikov. An experimental study of the angular distribution and polarization of an optical emission of electrons in a synchrotrone	54
Yu. M. Lomsadze. On the potential in the pair theories of nuclear forces	54
F. Sh. Shifrin. A method of studying electronic therms of diatomic molecules. Electronic therms and internuclear distances in the molecules of alkali metals and their hydrides	54

BIOPHYSICS

N. V. Lobanova. On the nature of colour vision in anomalous trichromates	55
--	----

TECHNICAL PHYSICS

A. L. Belinky. A study of crystal formation in the martensite phase by means of moving micropictures	55
V. S. Komelkov and G. N. Aretov. The production of large impulse currents	55
V. D. Chistota, S. J. Veiler, V. I. Lichtman and P. Rehbinder. The effect of active lubricating medium on the process of wire drawing	56

CHEMISTRY

A. G. Anikin, J. I. Gerasimov, G. M. Dugacheva and N. N. Kozhevnikov. Determination of freezing points and amounts of impurity in some hydrocarbons	56
A. A. Balandin and E. I. Klabunovsky. On the catalytic hydrogenation of triptcene derivatives	57
O. A. Reutow and Lu Ching-chu. The stereochemistry of the 3-bromomercuri-camphor symmetrization reaction	57

PHYSICAL CHEMISTRY

Kh. I. Amirkhanov and A. M. Kerimov. An investigation of the specific heat C_p of a 96% ethyl alcohol in the critical region	57
A. A. Babushkin and A. V. Uvarov. Infrared spectroscopic investigations of the adsorption and surface reactions of ethyl alcohol on aluminium oxide	58
A. A. Berlin and E. A. Penskaya. On the formation of active molecules in the cryolysis of water solutions of starch	58
E. I. Dontsova. The isotopic exchange of oxygen in mineral oxides with CO_2 and its use for determining the active surface value	58
S. G. Mairanovsky. On the polarographic behaviour of quaternary pyridinium salts	59
S. G. Mokrushin and Yu. A. Varvas. The electrophoresis of dispersed particles at the liquid—gas interface	59

	<i>Pages</i>
A. B. Taubmann and S. A. Nikitina. On the rôle of physical and chemical factors in the interaction of dust particles with drops of water with surface active additions	600

BIOCHEMISTRY

E. V. Budnitskaya, I. G. Borisova and A. G. Pasynsky. The influence of ionizing radiation on the activity of lipoxidase from soy-bean	603
Z. S. Kagan. Urease activity of bacterial cells and extracts as affected by the composition of buffer solution	607
N. P. Kozmina, V. N. Iljina and L. A. Butman. Gluten proteins in rye grain	610
<u>S. M. Prokoshev</u> and A. K. Romanova. The inhibition of respiration and mutual transformations of organic acids in the living tissue by fluoroacetate	613

CHEMICAL TECHNOLOGY

V. V. Goncharov. On chromospinelides in the magnesite-chromite refractory of an old furnace lining	617
P. A. Tesner. On the mechanism of formation of coke	620

GEOLOGY

O. M. Anastasieva and E. E. Migacheva. New data on the age and paleogeography of Mesozoic variegated deposits of the South-West Russia platform	623
G. N. Brovko. Eocene deposits of the Bukovina Carpathian mountains	627
O. S. Vialov. A comparative study of the palaeogene in Central Asia, the Caucasus and the Crimea	631
P. V. Zaritsky. Carbonate concretions of coal-bearing strata as indices of the facial conditions of sediment accumulation	634
V. T. Mordovsky and N. T. Kurenkov. On the correlation between the roof relief of a saliferous stratum and the tectonic of its bed in the central part of Lena-Angarian synclisa	638
A. A. Pronin. The relation between the basic tectonic structures of the eastern slope of the Middle and South Urals	642

MINERALOGY

I. N. Anikin. On the possibility to crystallize calcium wolframate from the system $\text{LiCl} - \text{CaWO}_4$	645
N. V. Logvinenko and S. I. Shumenko. A contribution to the study of clastic quartz	647

PETROGRAPHY

N. N. Sineľnikov. About christobalite and its transformation into tridymite	651
A. B. Travin. Microscopic characters of dynamometamorphism in fossil coals . .	655

SOIL SCIENCE

V. A. Chernov and N. I. Belaeva. On the rate of the replacement reaction of absorbed hydrogen ions by aluminium ions in soils	658
---	-----

PALAEONTOLOGY

G. G. Astrova and I. P. Morozova. On the taxonomy of Bryozoa of the order Cryptostomata	661
P. I. Dorofeyev. On the pliocene flora of the Samar skaya Luka	665
N. N. Dunaeva. On the existence of the genus Rhomboporella Bassler	668
Nestor I. Novojilov and I. M. Varentsov. New Conchostraca from the Givétien of Tuva	670

CYTOLOGY

V. G. Petrova. A cytochemical study of egg-cells in the fish	674
--	-----

HISTOLOGY

O. I. Topchieva. On the reactive changes of the endometrium when acted upon by chemical stimuli	677
---	-----

GENETICS

I. M. Surikov. On the composition of the rye population with reference to the character of self-fertility	680
	501

N. G. Vinogradova. Some regularity in the vertical distribution of the abyssal bottom fauna of the World Ocean	684
E. D. Mordukhay-Boltovskaya. Some data on the biology of <i>Leptodora kindtii</i> Focke and <i>Bythotrephes</i> Leydig in the Rybinsk water reservoir	688
M. N. Sokolova. On the distribution regularities of deep sea benthos. The influence of the macrorelief and distribution of suspension upon the edaphic groups of bottom invertebrates	692

MICROBIOLOGY

Yu. M. Starkov. The mechanism of inactivation of quinone antibiotics by yeast	696
---	-----

BOTANY

G. I. Rodionenko. Iris pollen and some regularities of its evolution	699
--	-----

PHYTOPATHOLOGY

N. A. Krasilnikov and M. A. Kublitskaya. Microbial toxins and antitoxins and their rôle in the development of Chlorosis in the vine	703
---	-----

ZOOLOGY

Yu. G. Aleev. On the functional importance of lateral (horizontal) body orientation in Pleuronectiformes	707
--	-----

PARASITOLOGY

N. A. Izjumova. The infection of voracious fishes in the Rybinsk water reservoir with larvae of <i>Diphyllbothrium latum</i>	711
--	-----

А. А. ДЕЗИН

СМЕШАННЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 IV 1956)

Приводимые рассуждения тесно связаны с работами ^(1, 2), и мы будем пользоваться введенными в этих статьях определениями и обозначениями*.

1. *T*-параболические системы. В ⁽¹⁾ были рассмотрены смешанные задачи для некоторых симметричных гиперболических систем. Свойство гиперболичности выражалось в требовании строгой положительной определенности матрицы A^0 . Пусть теперь матрицы A^p ($p = 1, \dots, n$) имеют ту же структуру, что и в ⁽¹⁾ **, но матрица A^0 не предполагается строго положительно-определенной по всем переменным. Пусть она имеет ранг R ,

$0 \leq R < N$, и $\sum_{k, l=1}^R a_{kl}^0 u_k u_l \geq \gamma^2 \sum_{k=1}^R u_k^2$. Будем предполагать, кроме того,

что оператор левой части уравнения $Eu = f$ удовлетворяет условию А (см. ⁽²⁾). Тогда в области Ω , ограниченной плоскостями

$$(S_p) \quad x_p = 0; \quad (T_p) \quad x_p = a \quad (p = 0, \dots, n),$$

основное неравенство

$$\|u\| \leq \alpha^2 \|Eu\| \quad (F)$$

может быть получено при «начальных» условиях

$$u_1|_{S_0} = \dots = u_R|_{S_0} = 0 \quad (\text{или } v_1|_{T_0} = \dots = v_R|_{T_0} = 0 \text{ для } E^*)$$

и тех же «краевых» (т. е. условиях на $S_p, T_p, p = 1, \dots, n$), что и в ⁽¹⁾. В результате рассуждений, повторяющих рассуждения ⁽¹⁾, получается теорема существования и единственности сильного решения.

При $R < N$ естественно назвать систему рассматриваемого типа *T*-параболической («типа теплопроводности», в отличие от иной параболичности, рассмотренной ниже). При $R = 0$ система *T*-эллиптична. Таковой является, например, система

$$\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} - u_1 = f, \quad \frac{\partial u_1}{\partial x_1} - u_2 = 0, \quad \frac{\partial u_1}{\partial x_2} - u_3 = 0. \quad (1)$$

* Рассуждения ⁽²⁾ во многом близки к идеям, развитым в ⁽⁴⁾. Выход в комплексную область, проведенный в ⁽⁴⁾, позволяя получать неравенство (F) при нулевых граничных условиях для широкого класса операторов, не подсказывает, однако, соображений, позволяющих хотя бы в простейших случаях выделить «полунулевые» граничные условия, соответствующие разрешимому расширению.

** Элементы a_{kl}^p матриц A^p ($p = 1, \dots, n$) не должны зависеть от x_0 (требование, пропущенное в ⁽¹⁾).

Если считать, что система (1) соответствует уравнению $\Delta u_1 - u_1 = f$ то «смешанные» задачи, рассмотренные в (1), переходят либо в $u_1|_S = 0$ либо в $\frac{\partial u_1}{\partial n}|_S = 0$. Уравнения Коши — Римана дают эллиптичность иного типа.

2. *Н-параболические системы.* Прототипом рассматриваемых уравнений послужила система, изученная в (3).

Пусть в некоторой области Ω система может быть записана в виде

$$Eu + G\bar{v} = f, \quad G^*u = 0, \quad (h)$$

где E, G — некоторые дифференциальные операторы типа (E) в (2), причем G^* — формально сопряженный для G . Пусть $\mathcal{H}, \mathcal{H}^*$ — гильбертовы пространства в Ω , в которых, в соответствии с (2), могут быть определены расширения операторов G, G^* при граничных условиях $(\Gamma), (\Gamma^*)$, взаимно порождающих друг друга (сопряженных). Согласно (2) имеет место разложение

$$\mathcal{H}^* = \mathcal{S} \oplus \mathfrak{D} \quad (\mathcal{S} \equiv R_G(\Gamma); \mathfrak{D} \equiv \Omega_{G^*}^{\text{cl}}(\Gamma^*)).$$

Отметим, что запись системы в виде (h) требует, чтобы число компонент u было равно числу компонент элемента $\in \mathcal{H}^*$, а оператор E был задан квадратными матрицами.

Если представить себе первое из уравнений (h) спроектированным в $\mathfrak{D}$, то оно будет иметь вид:

$$Eu|_{\mathfrak{D}} = f|_{\mathfrak{D}} \quad (Gv \in \mathcal{S}). \quad (h')$$

Естественно считать удовлетворяющей уравнениям (h) функцию $u \in \mathfrak{D}$ (т. е. удовлетворяющую, в некотором смысле, уравнению $G^*u = 0$), для которой в соответствующем смысле выполнено равенство (h').

Фиксируем для оператора E систему допустимых граничных условий (Δ) , сопряженных с системой условий (Δ^*) для E^* . Будем говорить, что $u \in \mathfrak{D}$ является слабым $\mathfrak{D}$ -решением уравнения (h') при условиях (Δ) , если при любой $w \in \mathfrak{D} \cap \Omega_{E^*}(\Delta^*)$ справедливо равенство

$$[u, E^*w] = [f, w].$$

Будем говорить, что $u \in \mathfrak{D}$ является сильным $\mathfrak{D}$ -решением уравнения (h') при условиях (Δ) , если существует последовательность функций $u_i \in C_1, u_i \in \mathfrak{D} \cap \Omega_{E(\Delta)}$ такая,

$$\|u - u_i\| \rightarrow 0; \quad \|Eu_i|_{\mathfrak{D}} - f|_{\mathfrak{D}}\| \rightarrow 0 \text{ при } i \rightarrow \infty.$$

Соответствующие расширения оператора E , определенные в $\mathfrak{D}$, будем называть слабым и сильным $\mathfrak{D}$ -расширением E , обозначая их $E_{\mathfrak{D}}^{\text{cl}}(\Delta), E_{\mathfrak{D}}(\Delta)$.

Лемма 1. Пусть для $u \in \Omega_{E(\Delta)}$ справедливо неравенство $[u, u] \leq \gamma^2 [E(\Delta)u, u]$. Тогда для $u \in \Omega_{E_{\mathfrak{D}}(\Delta)}$

$$\|u\| \leq \gamma^2 \|E_{\mathfrak{D}}(\Delta)u\|.$$

Следствие 1. Сильное $\mathfrak{D}$ -решение единственно.

Следствие 2. Область изменения сильного $\mathfrak{D}$ -расширения оператора E замкнута в $\mathfrak{D}$.

Очевидно утверждение: функция $w \in \mathfrak{D}$, ортогональная области изменения сильного $\mathfrak{D}$ -расширения оператора $E(\Delta)$, является слабым $\mathfrak{D}$ -решением уравнения

$$E_{\mathfrak{D}}^*(\Delta^*)w = 0. \quad (2)$$

Таким образом, как и в ⁽¹⁾, для доказательства существования сильного $\mathfrak{D}$ -решения системы (h') достаточно доказать, что слабое решение уравнения (2) является сильным, откуда, в силу единственности последнего, будет следовать пустота ортогонального дополнения к $R_{E_{\mathfrak{D}}(\Delta)}$. Ниже мы наметим проведение такого доказательства на примере одной системы, а сейчас рассмотрим вопрос об отыскании функции $\bar{v}$, считая, что единственное сильное $\mathfrak{D}$ -решение системы (h') существует. Прежде всего, надо предположить, что по $G(\Gamma) \bar{v} = \varphi \in \mathcal{E}$ функция $\bar{v} \in \Omega_{G(\Gamma)}$ может быть восстановлена (быть может, с точностью до константы и т. п.). Но, кроме того, вообще говоря, из $Eu_i|_{\mathfrak{D}} \Rightarrow f|_{\mathfrak{D}}$ не следует, что $Eu_i|_{\mathcal{E}}$ имеет предел, а смысл правой части равенства

$$G\bar{v} = f|_{\mathcal{E}} - \lim_{i \rightarrow \infty} Eu_i|_{\mathcal{E}} \quad (3)$$

(по которому мы должны восстановить $\bar{v}$) неясен. Можно, однако, указать некоторые достаточные условия, обеспечивающие наличие смысла у $\lim_{i \rightarrow \infty} Eu_i|_{\mathcal{E}}$. Таковым является, например, условие инвариантности подпространства $\mathfrak{D}$ относительно $E_{\mathfrak{D}}$. Этому требованию удовлетворяет оператор левой части уравнений Максвелла, рассматриваемых как переопределенная система вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} - \text{rot } \mathcal{H} &= f|_{\mathfrak{D}}; & G^* \mathcal{E} &= 0, \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \text{rot } \mathcal{E} &= g|_{\mathfrak{D}}; & G^* \mathcal{H} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

3. Рассмотрим систему вида (h), предположив при этом, что оператор E и область Ω имеет структуру, описанную в ⁽¹⁾, причем для E $N = 2n$; $M = n - 1$, т. е. в матрицах $A^{\circ}(\rho = 1, \dots, n)$ элементы, не равные нулю, расположены в клетках порядка $n \times n$. Предположим дополнительно, что определитель каждой из клеток не обращается в нуль. Пусть

$$\begin{aligned} \bar{v} &= (v_1, v_2); & u &= (u'_1, \dots, u'_n; u''_1, \dots, u''_n); \\ G\bar{v} &= \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}; \dots; \frac{\partial v_1}{\partial x_n}; \frac{\partial v_2}{\partial x_1}; \dots; \frac{\partial v_2}{\partial x_n} \right); \\ G^*u &= \left(\frac{\partial u'_1}{\partial x_1} + \dots + \frac{\partial u'_n}{\partial x_n}; \frac{\partial u''_1}{\partial x_1} + \dots + \frac{\partial u''_n}{\partial x_n} \right). \end{aligned}$$

Пусть условия (Γ) для G имеют вид:

$$v_1|_{S_E} = 0; \quad v_2|_{S_E} = \sim \quad \left(S_E = \sum_{\rho=1}^n (S_{\rho} + T_{\rho}) \right),$$

а условия (Δ) для оператора E

$$u|_{S_E} = 0; \quad u'|_{S_E} = \sim; \quad u''|_{S_E} = 0 \quad (u' = (u'_1, \dots, u'_n); \quad u'' = (u''_1, \dots, u''_n)). \quad (\Delta)$$

В силу предположения о необращении в нуль определителей клеток, условия (Δ) допустимы, и сопряженные с ними условия для E^* суть

$$\omega|_{T_E} = 0; \quad \omega'|_{S_E} = \sim; \quad \omega''|_{S_E} = 0. \quad (\Delta^*)$$

Рассмотрим операторы осреднения

$$J'_i u'_k = \int_{\Omega} \omega_{0, \varepsilon'_i} \omega_{1, \varepsilon'_i}^* \dots \omega_{n, \varepsilon'_i}^* u'_k(x') dx'; \quad J''_i u''_k = \int_{\Omega} \omega_{0, \varepsilon'_i} \omega_{1, \varepsilon'_i}, \dots, \omega_{n, \varepsilon'_i} u''_k(x') dx'$$

с ядрами, определенными в (1). Положим

$$\bar{J}'_i = J_i^{**}, \quad \bar{J}^2_i = J_i^*,$$

$$J_i u = (J'_i u_1, \dots, J'_i u_n, J''_i u_1, \dots, J''_i u_n), \quad \bar{J}_i \omega = (\bar{J}'_i \omega_1, \dots, \bar{J}'_i \omega_n, \bar{J}''_i \omega_1, \dots, \bar{J}''_i \omega_n).$$

Тогда при любых $u, \omega \in \mathcal{H}$, $J_i u, \bar{J}_i \omega \in C_1$ и

$$J_i u \in \Omega_E(\Delta); \quad \bar{J}_i \omega \in \Omega_{E^*}(\Delta^*), \quad (5)$$

т. е. удовлетворяют соответствующим краевым условиям.

Лемма 2. Из $\omega \in \mathfrak{D}$ следует $J_i \omega \in \mathfrak{D}$.

Тогда для любой функции u , являющейся слабым $\mathfrak{D}$ -решением однородного уравнения вида (2) (с E вместо E^*), при произвольной $\omega \in \mathfrak{D}$, учитывая (5), можем записать

$$[E^* \bar{J}_i \omega, u] = 0. \quad (6)$$

Следуя тому же плану, что и в (1), можем отсюда придти к заключению о существовании последовательности операторов J_i такой, что для u , удовлетворяющей при любой $\omega \in \mathfrak{D}$ равенству (6),

$$E J_i u|_{\mathfrak{D}} \Rightarrow 0 \text{ при } i \rightarrow \infty. \quad (7)$$

Поскольку для рассмотренных операторов $E(\Delta)$, $E^*(\Delta)$ справедлива лемма 1, из (7), как указывалось выше, следует теорема:

Теорема. Сильное $\mathfrak{D}$ -решение системы (h') при рассмотренной структуре операторов $E(\Delta)$, $G(\Gamma)$ существует и единственно.

Отметим, что уравнения (4) после добавления к левым частям двух первых уравнений градиентов произвольных функций будут иметь структуру, совпадающую с описанной в последнем разделе. (В (4) определители клеток равны нулю, но, тем не менее, соответствующие краевые условия остаются допустимыми.)

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю акад. С. Л. Соболеву за неизменное внимание.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Дезин, ДАН, **107**, № 1 (1956). ² А. А. Дезин, ДАН, **110**, № 1 (1956).
³ С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., **18**, № 1 (1954). ⁴ L. H ö g m a n d e r, Acta Math., **94** (3—4) (1955).

Ю. Д. МАКСИМОВ

ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 V 1956)

В статье рассматриваются следующие два класса аналитических функций $C_\pi(p, q)$ и $S_\pi(p, q)$.

$C_\pi(p, q)$ — класс функций $f(z) = z^q(1 + c_1z + c_2z^2 + \dots)$, регулярных в $|z| < 1$ и обладающих свойствами: для каждой функции $f(z)$ из этого класса найдется ρ , $0 \leq \rho < 1$, такое, что при $\rho < |z| < 1$, $z = re^{i\theta}$ будет

$$a) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \operatorname{Re} \left\{ 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right\} d\theta > -\pi; \quad б) \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{Re} \left\{ 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right\} d\theta = 2p\pi.$$

Здесь $\theta_1 < \theta_2$ — любые, $1 \leq q \leq p$, p — целое.

$S_\pi(p, q)$ — класс функций $F(z) = z^q(1 + a_1z + a_2z^2 + \dots)$, регулярных в $|z| < 1$ и обладающих свойствами: для каждой функции $F(z)$ из этого класса найдется ρ , $0 \leq \rho < 1$, такое, что при $\rho < |z| < 1$, $z = re^{i\theta}$ будет

$$a) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{zF'(z)}{F(z)} \right\} d\theta > -\pi; \quad б) \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \frac{zF'(z)}{F(z)} \right\} d\theta = 2p\pi.$$

Здесь $\theta_1 < \theta_2$ — любые, $1 \leq q \leq p$, p — целое.

Теорема 1. Для функций

$$F(z) = z^q(1 + a_1z + a_2z^2 + \dots) \in S_\pi(p, q)$$

с фиксированными модулями нулей α_k имеют место точные оценки

$$|a_n| \leq A_n, \quad (1)$$

где A_n — коэффициенты функции

$$F(z) = \frac{z^q(1+z)}{(1-z)^{2p+1}} \prod_{k=1}^{p-q} \left(1 + \frac{z}{|\alpha_k|} \right) (1 + |\alpha_k|z) = z^q(1 + A_1z + A_2z^2 + \dots) \in S_\pi(p, q). \quad (2)$$

Доказательство. Для класса $S_\pi(p, q)$ имеет место структурная формула ⁽¹⁾

$$F(z) = z^q \prod_{k=1}^{p-q} \left(1 - \frac{z}{\alpha_k} \right) (1 - \bar{\alpha}_k z) \left[\int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 + e^{i\varphi} e^{-i\theta} z}{1 - e^{-i\theta} z} d\alpha(\theta) \right] \times \\ \times \exp \left[-2p \int_{-\pi}^{\pi} \ln(1 - e^{-i\theta} z) d\mu(\theta) \right], \quad (3)$$

φ вещественно, $|\varphi| < \pi$; $\alpha(\theta)$, $\mu(\theta)$ — неубывающие в $[-\pi, \pi]$, нормированные условиями $\int_{-\pi}^{\pi} d\alpha(\theta) = 1$, $\int_{-\pi}^{\pi} d\mu(\theta) = 1$ функции.

Запишем $F(z)$ в виде $F(z) = u(z) Q(z) \left[\frac{H(z)}{z} \right]^p$, где $u(z) = z^q \prod_{k=1}^{p-q} \left(1 - \frac{z}{\alpha_k} \right) (1 - \bar{\alpha}_k z)$ — многочлен, имеющий максимальные положительные коэффициенты лишь в случае, когда

$$u(z) = z^q \prod_{k=1}^{p-q} \left(1 + \frac{z}{|\alpha_k|} \right) (1 + |\alpha_k| z);$$

$Q(z) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 + e^{i\varphi} e^{-i\theta} z}{1 - e^{-i\theta} z} d\alpha(\theta)$ — функция, имеющая максимальные положительные коэффициенты лишь в случае, когда $Q(z) = \frac{1+z}{1-z} H(z) = z \exp \left[-2 \int_{-\pi}^{\pi} \ln(1 - e^{-i\theta} z) d\mu(\theta) \right]$ — звездная, однолистная в $|z| < 1$ функция, имеющая максимальные положительные коэффициенты лишь в случае, когда

$$H(z) = \frac{z}{(1-z)^2}.$$

Соединяя все вместе, получаем (2) и (1). Теорема доказана.

Следствие. Для функций

$$f(z) = z^q (1 + c_1 z + c_2 z^2 + \dots) \in C_{\pi}(p, q)$$

с фиксированными модулями нулей производной α_k имеют место точные оценки

$$|c_n| \leq \frac{q A_n}{n}, \quad (4)$$

где A_n — коэффициенты функции (2). Знак равенства в (4) имеет место только для функции

$$f(z) = \int_0^z q \prod_{k=1}^{p-q} \left(1 + \frac{e^{i\beta} z}{|\alpha_k|} \right) (1 + |\alpha_k| e^{i\beta} z) \frac{z^{q-1} (1 + e^{i\beta} z)}{(1 - e^{i\beta} z)^{2p+1}} dz,$$

где β — вещественное число.

Доказательство. Если $F(z) \in S_{\pi}(p, q)$, то $f(z) = \int_0^z q \frac{F(z)}{z} dz \in C_{\pi}(p, q)$.

Применяя (1) к функции $F(z)$, получим (4) для $f(z)$.

Теорема 2. Для функций

$$f(z) = z + c_{m+1} z^{m+1} + c_{2m+1} z^{2m+1} + \dots \quad (5)$$

класса $C_{\pi}(1, 1)$ имеют место точные оценки

$$|c_{nm+1}| \leq \frac{1}{n!} \prod_{k=1}^{n-1} \left(k + \frac{2}{m} \right). \quad (6)$$

Эти оценки доказаны Г. М. Голузиным ⁽²⁾ для класса звездных, однолистных функций вида ⁽⁵⁾, являющегося подклассом класса $C_{\pi}(1, 1)$.

В частности, из (6) следует

$$\begin{aligned} \text{при } m = 1 & \quad |c_n| \leq n \\ \text{при } m = 2 & \quad |c_{2m+1}| \leq 1. \end{aligned}$$

Знак равенства в (6) имеет место только для функций

$$f(z) = \frac{z}{(1 - e^{i\beta} z^m)^{2/m}},$$

где β — вещественное число.

Доказательство. Функции (5) класса $C_\pi(1, 1)$ могут быть представлены структурной формулой

$$f(z) = \int_0^z \exp \left[-\frac{2}{m} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(1 - e^{-i\theta} z^m) d\mu(\theta) \right] \left[\int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 + e^{i\varphi} e^{-i\theta} z^m}{1 - e^{-i\theta} z^m} d\alpha(\theta) \right] dz. \quad (7)$$

Здесь φ , $\alpha(\theta)$, $\mu(\theta)$ — те же, что и в формуле (3). Формула (7) доказывается так же, как и структурная формула для всего класса $C_\pi(p, q)^{(1)}$.

Из (7) имеем

$$f'(z) = \Phi'(z) V(z), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(z) &= \int_0^z \exp \left[-\frac{2}{m} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(1 - e^{-i\theta} z^m) d\mu(\theta) \right] dz = \\ &= z + b_{m+1} z^{m+1} + b_{2m+1} z^{2m+1} + \dots \\ V(z) &= \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 + e^{i\varphi} e^{-i\theta} z^m}{1 - e^{-i\theta} z^m} d\alpha(\theta) = 1 + d_m z^m + d_{2m} z^{2m} + \dots \end{aligned}$$

$\Phi(z)$ — выпуклая, однолистная в $|z| < 1$ функция. Для нее ⁽²⁾

$$|b_{nm+1}| \leq \frac{1}{nm+1} \frac{1}{n!} \prod_{k=1}^{n-1} \left(k + \frac{2}{m} \right), \quad (9)$$

и знак равенства имеет место только для функции

$$\Phi(z) = \int_0^z \frac{dz}{(1 - e^{i\beta} z^m)^{2/m}}.$$

Легко видеть, что

$$|d_{nm}| \leq 2. \quad (10)$$

Знак равенства имеет место только для функции

$$V(z) = \frac{1 + e^{i\beta} z^m}{1 - e^{i\beta} z^m}.$$

Из (8) получаем

$$\begin{aligned} (nm+1) |c_{nm+1}| &\leq |d_{nm}| + |d_{(n-1)m}| (m+1) |b_{m+1}| + \dots \\ &\dots + (nm+1) |b_{nm+1}|. \end{aligned}$$

Максимум правой части будет тогда, когда имеют место знаки равенств в (9) и (10), т. е. когда

$$f(z) = \int_0^z \frac{1}{(1 - e^{i\beta} z^m)^{2/m}} \frac{1 + e^{i\beta} z^m}{1 - e^{i\beta} z^m} dz = \frac{z}{(1 - e^{i\beta} z^m)^{2/m}}.$$

Следствие. Для функций

$$F(z) = z + a_{m+1} z^{m+1} + a_{2m+1} z^{2m+1} + \dots \in S_{\pi}(1, 1)$$

имеют место точные оценки

$$|a_{nm+1}| \leq \frac{n m + 1}{n!} \prod_{k=1}^{n-1} \left(k + \frac{2}{m}\right). \quad (11)$$

В частности, при $m = 1$

$$|a_n| = n^2.$$

Эта оценка доказана Робертсоном⁽³⁾ для класса функций, звездных по направлению.

Знак равенства в (11) имеет место только для функций

$$F(z) = z \frac{1 + e^{i\beta} z^m}{(1 - e^{i\beta} z^m)^{2/m}} + 1.$$

Доказательство. Если $f(z) \in C_{\pi}(1, 1)$, то $F(z) = z f'(z) \in S_{\pi}(1, 1)$. Применяя оценку (6) к функции $f(z)$, получим (11) для $F(z)$.

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Д. Максимов, ДАН, **100**, № 6 (1955). ² Г. М. Голузин, Матем. сборн., **36**, в. 2 (1929). ³ M. S. Robertson, Am. J. Math., **58**, No. 3 (1936).

Э. Г. ПОЗНЯК

АППРОКСИМАЦИЯ БЕСКОНЕЧНО МАЛЫХ ИЗГИБАНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ НУЛЕВОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 5 V 1956)

1. Поле скоростей $\bar{z}$ произвольного бесконечно малого изгиба отлнчнй от плоскости поверхности S нулевой кривизны на каждой прямолинейной образующей S является полем скоростей движения этой образующей (1, 2). Поле скоростей бесконечно малого изгиба двугранного угла на ребре этого угла также является полем движения. Естественно поэтому предполагать, что любое поле скоростей $\bar{z}$ бесконечно малого изгиба S может быть аппроксимировано полями $\bar{z}$ бесконечно малых изгибов, аппроксимирующих поверхность S призматидов S_n — многогранников, внутренние ребра которых сходятся к прямолинейным образующим S . В данной статье рассматривается вопрос об аппроксимации бесконечно малых изгибов поверхностей нулевой кривизны. Показывается возможность аппроксимации бесконечно малых изгибов односвязного куска произвольной поверхности нулевой кривизны. Рассматривается также аппроксимация бесконечно малых изгибов многоугольных желобов — гомеоморфных кольцу поверхностей, склеенных из цилиндров, образующие которых параллельны фиксированной плоскости. При помощи аппроксимационных методов устанавливается все множество бесконечно малых изгибов многоугольных желобов.

2. Пусть P — произвольный многогранник. Многогранник P может иметь самопересечения, однако при бесконечно малых изгибах линии самопересечения игнорируем. Полем скоростей $\bar{z}$ бесконечно малого изгиба многогранника P будем называть поле, определяющее начальную деформацию P , сводящуюся к переламываниям граней P по неп пересекающимся диагоналям. Поэтому для определения поля $\bar{z}$ на P достаточно знать его значения в вершинах P . Занумеруем вершины многогранника P . Пусть $\bar{x}_k$ и $\bar{x}_l$ — векторы вершин P , принадлежащих одному и тому же ребру, а $\bar{z}_k$ и $\bar{z}_l$ — значения поля $\bar{z}$ в этих вершинах. Положим $\Delta\bar{x}_{kl} = \bar{x}_k - \bar{x}_l$ и $\Delta\bar{z}_{kl} = \bar{z}_k - \bar{z}_l$. Рассмотрим какую-либо грань многогранника P . Имеют место соотношения

$$\Delta\bar{x}_{kl} \cdot \Delta\bar{z}_{kl} = 0,$$

$$\Delta\bar{x}_{kl} \Delta\bar{z}_{km} + \Delta\bar{x}_{km} \Delta\bar{z}_{kl} = 0, \quad (1)$$

$$\sum \Delta\bar{z}_{kl} = 0.$$

(В этих соотношениях индексы k, l, m принимают все значения, соответствующие рассматриваемой грани, причем обозначение $\Delta\bar{z}_{km}$, например, указывает, что вершины с номерами k и m принадлежат одному ребру.) Обратно, если $\Delta\bar{z}_{kl}$ — решения (1), то при помощи этих векторов строится поле бесконечно малого изгиба рассматриваемой грани.

Выделим теперь на многограннике независимые циклы Γ_q и присоединим к соотношениям (1), записанным для всех граней P , соотношения

$$\sum_{\Gamma_q} \Delta \bar{z}_{hl} = 0. \quad (2)$$

Систему (1), (2) можно рассматривать как систему уравнений бесконечно малых изгибаний многогранника P . Это линейная однородная система алгебраических уравнений относительно координат векторов $\Delta \bar{z}_{hl}$. С этой точки зрения исследование бесконечно малых изгибаний многогранников — задача чисто алгебраическая.

3. Пусть S — поверхность нулевой кривизны, ограниченная двумя прямолинейными образующими и двумя кривыми L_1 и L_2 . Будем считать радиус-вектор S трижды непрерывно дифференцируемой функцией, кривые L_1 и L_2 достаточно гладкими (например, трижды непрерывно дифференцируемыми). Потребуем также, чтобы минимум угла между касательной к кривой L_1 и соответствующей прямолинейной образующей S был положительным. Такие же ограничения наложим и на L_2 . При этих предположениях имеет место теорема:

Теорема 1. Любое трижды непрерывно дифференцируемое поле скоростей z бесконечно малого изгибаия поверхности S можно аппроксимировать полями бесконечно малых изгибаний аппроксимирующих S призматомов.

Доказательство теоремы может быть проведено следующим образом. Сначала строится последовательность призматомов, аппроксимирующих S . Для этого можно, например, ввести на L_1 натуральный параметр u (можно считать, что $0 \leq u \leq 1$). Затем в точках L_1 , соответствующих точкам разбиения T^* сегмента $0 \leq u \leq 1$, строятся касательные плоскости к S . Эти плоскости образуют грани призматоида. Нетрудно убедиться в том, что можно ограничить этот призматом такими ломаными L_{1T} и L_{2T} и построить такое новое разбиение T сегмента $0 \leq u \leq 1$, что внутренние ребра призматомов при измельчении разбиения T будут сходиться к прямолинейным образующим S , а ломанные L_{1T} и L_{2T} вместе с касательными будут сходиться к кривым L_1 и L_2 . Будем считать, что длина Δu максимального частичного сегмента любого разбиения T^* удовлетворяет соотношению $\Delta u < M/n$, где M — не зависящая от разбиения константа, а n — число частичных сегментов разбиения. Разбиение T в этом случае удовлетворяет таким же условиям.

В силу сформулированного в п. 1 свойства полей $\bar{z}$ бесконечно малых изгибаний поверхности S нулевой кривизны достаточно знать значения этого поля на граничных кривых L_1 и L_2 , а в силу непрерывности этого поля можно с любой точностью заменить его значения на L_1 и L_2 значениями в точках этих кривых, соответствующих разбиению T , распространив эти значения на остальные точки L_1 и L_2 линейно. Таким образом, поле $\bar{z}$ естественно аппроксимируется указанными полями, которые, однако, не являются полями бесконечно малых изгибаний построенного призматоида. Приращения построенных полей, аппроксимирующих поле z , удовлетворяют неоднородным уравнениям (1), модули правых частей которых не превышают, соответственно, величин $\delta \Delta u_k^2$, $\delta \Delta u_k$, 0, где $\delta \rightarrow 0$ при $\Delta u \rightarrow 0$, а Δu_k — длина соответствующего частичного сегмента разбиения T (уравнение (2) в рассматриваемом случае не нужно). Этот факт и сделанные предположения относительно поверх-

ности S позволяют построить на указанном ранее призматоме поле $\bar{z}$ бесконечно малого изгибаия, которое отличается от соответствующего аппроксимирующего поля на векторное поле, модуль которого в каждой точке не превосходит $K\delta$, где K — константа, не зависящая от разбиения, а это и доказывает теорему 1.

З а м е ч а н и е В процессе доказательства оцениваются сначала не азности полей, а векторы $\delta \bar{z}_{kl}$ погрешностей, равные разностям приращений полей бесконечно малых изгибаний призматондов и поля $\bar{z}$ в точках разбиения L_1 и L_2 . Получается оценка: $|\delta \bar{z}_{kl}| < K \delta \Delta u_k$. Это неравенство показывает, что имеет место сходимость не только построенных полей бесконечно малых изгибаний призматонда, но и производных этих полей.

4. Рассмотрим теперь бесконечно малые изгибания многоугольных желобов G_m , гомеоморфных кольцу поверхностей, склеенных из цилиндров, прямолинейные образующие которых параллельны фиксированной плоскости π . При этом рассматриваются также желоба с самопересечением, однако линии самопересечения при бесконечно малых изгибаниях игнорируем. Каждое звено такого желоба — цилиндрическая поверхность, ограниченная двумя прямолинейными образующими и двумя кривыми L_1 и L_2 (по этим кривым происходит склеивание указанного звена с другими звеньями). Будем предполагать, что каждое звено удовлетворяет условиям, сформулированным в начале п. 3. Будем, кроме того, считать, что минимум углов, которые образуют касательные плоскости в точках G_m плоскостью π положителен.

Для многоугольных желобов аппроксимирующие многогранники можно построить следующим образом. Пусть на ребре L_1 первого звена G_m введен натуральный параметр u ($0 \leq u \leq 1$). Этот параметр естественно распространяется на другие ребра G_m , но, конечно, на остальных ребрах не будет, вообще говоря, натуральным. Разбиение T сегмента $0 \leq u \leq 1$ будем, как и раньше, считать, что $\Delta u < M/n$ порождает разбиение ребер G_m и позволяет построить вписанный в G_m многогранник G_m^n . При измельчении разбиений эти многогранники G_m^n аппроксимируют G_m (очевидно, что не только к G_m сходятся многогранники G_m^n , но и плоскости граней G_m^n сходятся к касательным плоскостям G_m). Какой-либо граничный многоугольник многогранника G_m^n является единственным независимым циклом. Обозначим через $\bar{\Delta} x_{1l}$ ($l = 1, 2, \dots, m$) векторы сторон этого многоугольника. Параллельные этим сторонам векторы ребер G_m^n будем обозначать $\bar{\Delta} x_{kl}$ (первый индекс — номер узла на ребре желоба G_m , второй — номер звена). Соответствующие приращения поля $\bar{z}$ будем обозначать $\bar{\Delta} z_{kl}$. Векторы ребер G_m^n , аппроксимирующие ребра желоба G_m , будем обозначать $\bar{\Delta} x_{kl}$, а соответствующие приращения $\bar{z}$ через $\bar{\Delta} z_{kl}$ (очевидно, что векторы $\bar{\Delta} x_{kl}$ являются отдельными образующими цилиндров, а векторы $\bar{\Delta} x_{kl} / \Delta u_k$ сходятся к касательным ребрам желоба G_m). Уравнения бесконечно малых изгибаний многогранника G_m^n можно записать так

$$\bar{\Delta} x_{1l} \cdot \bar{\Delta} z_{1l}^n = 0, \quad \sum_{l=1}^m \bar{\Delta} z_{1l}^n = 0; \quad (I)$$

$$\bar{\Delta} x_{kl} \cdot \bar{\Delta} z_{kl}^n = 0, \quad \bar{\Delta} x_{kl} \cdot \bar{\Delta} z_{kl}^n = -\bar{\Delta} x_{kl} \bar{\Delta} z_{kl}^n, \quad (II)$$

$$\bar{\Delta} x_{kl+1} \cdot \bar{\Delta} z_{kl}^n = -\bar{\Delta} x_{kl} \cdot \bar{\Delta} z_{kl+1}^n \quad (l = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, n).$$

(Второе из уравнений (I) совпадает с уравнением (2). Остальные уравнения могут быть получены из системы (I) и наоборот.) Соотношения (I) представляют собой уравнения бесконечно малых изгибаний граничной ломаной многогранника G_m^n .

Теорема 2. Любое поле бесконечно малого изгиба *границной ломаной многогранника* G_m^n однозначно продолжается на весь многогранник G_m^n .

Доказательство. Поскольку векторы $\bar{\Delta}z_{1i}$ известны, то при помощи системы (II) однозначно определяются векторы $\bar{\Delta}z_{1i}$. Затем однозначно строятся векторы $\bar{\Delta}z_{2i}$, удовлетворяющие уравнениям, аналогичным уравнениям (I). Аналогично строятся все остальные векторы $\bar{\Delta}z_{ki}$ и $\bar{\Delta}z_{kl}$. Построенные векторы определяют поле бесконечно малого изгиба *многогранника* G_m^n .

Доказанная теорема позволяет установить возможность аппроксимации произвольного поля бесконечно малого изгиба *многоугольного желоба*. Именно, справедлива теорема:

Теорема 3. Любое поле z бесконечно малого изгиба *многоугольного желоба* G_m может быть аппроксимировано полями $\bar{z}$ бесконечно малых изгибов *многогранников* G_m^n .

Доказательство этой теоремы в основных чертах совпадает с доказательством теоремы 1.

Из теорем 2 и 3 следует теорема единственности:

Теорема 4. Два поля $\bar{z}_1$ и $\bar{z}_2$, совпадающие на границе *многоугольного желоба* G_m , совпадают и на всем желобе.

5. В этом пункте приводятся предложения, позволяющие охарактеризовать все множество бесконечно малых изгибов *многоугольных желобов*.

Теорема 5. Любое поле бесконечно малого изгиба *границной ломаной многоугольного желоба* может быть продолжено на весь *многоугольный желоб*.

Доказательство этой теоремы может быть проведено аппроксимационными методами.

Теорема 6. Любой *многоугольный желоб*, удовлетворяющий условиям, сформулированным в начале п. 4, не жесткий.

Действительно, нетривиальное поле, заданное на границе такого желоба, можно, в силу теоремы 5, продолжить на весь желоб.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Г. Позняк, ДАН, 78, № 2, 205 (1951). ² Э. Г. Позняк, Матем. сборн. 32(74): 3, 681 (1953).

А. А. ТАЛАЯН

О СХОДИМОСТИ ОРТОГОНАЛЬНЫХ РЯДОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 V 1956)

Пусть последовательность функций

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x), \dots \quad (1)$$

является ортонормированной системой (о. н. системой) на отрезке $[0, 1]$, г. е.

$$\int_0^1 \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases} \quad (2)$$

Определение. Положительная неубывающая функция $\omega(x)$, определенная при $x \geq 1$, называется множителем Вейля системы (1), если выполняется условие:

1) Для любой последовательности действительных чисел $\{a_n\}$, где $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \omega(n) < +\infty$, ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$ сходится почти всюду на $[0, 1]$. Множитель Вейля $\omega(x)$ называется точным множителем Вейля, если, кроме того, выполняется условие:

2) Для любой положительной функции $w(x) = o(\omega(x))$ можно найти такую последовательность действительных чисел $\{a_n\}$, что ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$ расходится почти всюду, в то время как ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 w(n)$ сходится.

В 1922—1923 гг. Радемахер и Меньшов независимо друг от друга доказали фундаментальную теорему о том, что функция $\lg^2(x)$ является множителем Вейля для любой о. н. системы (1, 4). Далее Д. Е. Меньшов построил примеры о. н. систем, для которых $\lg^2 x$ является точным множителем Вейля (2). Используя указанные результаты Д. Е. Меньшова, можно получить некоторые новые результаты.

Как легко видеть, из теоремы Радемахера — Меньшова следует, что если какая-нибудь о. н. система $\{\varphi_n(x)\}$ обладает хотя бы одним точным множителем Вейля, то для этой системы существует точный множитель Вейля $\omega(x) = O(\lg^2 x)$. До сих пор неизвестно, обладает ли произвольная о. н. система $\{\varphi_n(x)\}$ некоторым точным множителем Вейля.

Можно поставить следующий вопрос. Пусть $\omega(x) = O(\lg^2 x)$ — произвольная положительная неубывающая функция; существует ли о. н. система $\{\varphi_n(x)\}$, для которой эта функция является точным множителем Вейля? При предположении, что функция $\omega(x)$ растет достаточно правильно, этот вопрос имеет положительный ответ, а именно, справедлива следующая теорема.

Теорема 1. Пусть $\omega(x)$ — произвольная функция, определенная для $x \geq 1$ и обладающая свойствами: 1) $\omega(x)$ — положительная неубывающая функция, стремящаяся к $+\infty$ при $x \rightarrow +\infty$; 2) для любого $a > 0$ и для любого $x \geq 1$ $\omega(x+a) - \omega(x) \leq \lg^2(x+a) - \lg^2 x$. Тогда существует о. н. система функций $\{\varphi_n(x)\}$, определенных на $[0,1]$, для которой $\omega(x)$ является точным множителем Вейля.

Доказывая существование о. н. систем с точным множителем Вейля, $\lg^2 x$, Д. Е. Меньшов тем самым впервые доказал существование о. н. системы $\{\varphi_n(x)\}$, обладающей тем свойством, что ряд Фурье некоторой функции $f(x) \in L_2$ по этой системе расходится почти всюду.

Упомянутый результат Д. Е. Меньшова можно усилить, а именно, можно доказать следующую теорему:

Теорема 2. Какова бы ни была не эквивалентная нулю функция $f(x) \in L_2(0,1)$, можно определить такую полную о. н. систему функций $\{\varphi_n(x)\}$, заданных на $[0,1]$, что ряд Фурье функции $f(x)$ по этой системе расходится почти всюду*.

Рассмотрим теперь общие ортогональные ряды, которые не обязательно являются рядами Фурье от функций с интегрируемым квадратом. В работе (3) Д. Е. Меньшов доказал следующую теорему:

Теорема. Для произвольной измеримой функции $f(x)$ ** можно определить тригонометрический ряд $\sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$, сходящийся по мере к $f(x)$, причем $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$, $\lim_{n \rightarrow \infty} b_n = 0$ ***.

Эту теорему Д. Е. Меньшов получил как следствие более общих теорем.

Оказывается, что вышеуказанная теорема верна для любых полных о. н. систем, а именно, справедливы теоремы:

Теорема 3. Если $\{\varphi_n(x)\}$ — полная о. н. система функций, определенных на $[0,1]$, то для любой измеримой функции $f(x)$ можно определить ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$, сходящийся по мере к $f(x)$, причем $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$.

Теорема 4. Если $\{\varphi_n(x)\}$ — полная о. н. система функций, определенных на $[0,1]$, то существует ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$, который сходится по мере к нулю, причем не все a_n равны нулю и $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$.

Пользуюсь случаем выразить благодарность Д. Е. Меньшову, под руководством которого выполнена работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
4 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Е. Меньшов, Fund. Math., 4, 82 (1923). ² Д. Е. Меньшов, Матем. сборн., 6(48), 147 (1939). ³ Д. Е. Меньшов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова 32 (1950). ⁴ H. Rademacher, Math. Ann., 87, 112 (1922). ⁵ S. Banach, Studia Mathematica, 9, 139 (1940).

* После того как данная заметка была сдана в печать, я узнал, что теорема 2 получается как частный случай из одной теоремы Банаха ((2), теорема III).

** $f(x)$ может равняться $+\infty$ или $-\infty$ на множестве положительной меры.

*** Определение сходимости по мере к функции, которая может принимать бесконечные значения на множестве положительной меры, можно найти, например у Д. Е. Меньшова ((3), стр. 3).

В. А. ЧЕЧИК

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ СИСТЕМ СИНГУЛЯРНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 24 V 1956)

1. Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\dot{y}_k = f_k(x, y_1, \dots, y_n) \quad (k = 1, \dots, n) \quad (1)$$

с начальными условиями

$$\lim_{x \rightarrow +0} y_k(x) = 0 \quad (k = 1, \dots, n). \quad (2)$$

Функции $f_k(x, y_1, \dots, y_n)$, $f'_{k, y_i}(x, y_1, \dots, y_n)$ ($i, k = 1, \dots, n$) предполагаются непрерывными по совокупности переменных в области D : $0 < x \leq b$, $|y_k| \leq a$ ($k = 1, \dots, n$).

При $x = 0$ правые части системы (1) могут быть неограниченными. Такие системы будем называть сингулярными. Случай, когда правые части ограничены суммируемой функцией, рассмотрен Каратеодори (см., например, ^(1,2)). Для широкого класса систем (1), не удовлетворяющих условиям Каратеодори, теоремы существования, единственности и неединственности решений установлены автором в ⁽³⁾.

Во всей заметке предполагается, что

$$|f_k(x, y_1, \dots, y_{k-1}, 0, y_{k+1}, \dots, y_n)| \leq \psi(x) \quad (k = 1, \dots, n), \quad (3)$$

$$f'_{k, y_k}(x, y_1, \dots, y_n) \leq \psi(x) \quad (k = 1, \dots, n), \quad (4)$$

$$|f'_{k, y_i}(x, y_1, \dots, y_n)| \leq \psi(x) \quad (i, k = 1, \dots, n; i \neq k), \quad (5)$$

где $\psi(x)$ — непрерывная на $(0, b]$ суммируемая функция. Эти условия обеспечивают ⁽³⁾ существование и единственность решения, удовлетворяющего условию (2).

Обычный метод последовательных приближений Пикара для решения задачи (1) — (2) неприменим, так как он связан с вычислением интегралов от функций, которые могут быть несуммируемыми. При доказательстве теоремы существования система дифференциальных уравнений была преобразована к системе интегральных уравнений специального вида (см. формулы (3) — (4) из ⁽³⁾). Примеры показывают, что метод Пикара и в применении к этим уравнениям, вообще говоря, не сходится. В связи с изложенным выше возник вопрос о построении метода приближенного решения системы сингулярных дифференциальных уравнений. Такой метод предлагается в настоящей статье.

При построении приближенного метода использованы идеи С. А. Чаплыгина ⁽⁴⁾ в том виде, как они были развиты Б. Н. Бабкиным ⁽⁵⁾.

2. Построим $2n$ последовательностей функций $y_{k\pm}^{[m]}(x)$ ($k = 1, \dots, n$; $m = 1, 2, \dots$) таких, что при любых m и k выполняются неравенства:

$$y_{k-}^{[m]}(x) \leq y_k(x) \leq y_{k+}^{[m]}(x),$$

где $y_k(x)$ — решение задачи (1) — (2).

Пусть $\hat{f}_{kk}(x) = \min_{|y_l| \leq a} f_{k, y_k}(x, y_1, \dots, y_n)$, а $D_k^m(x)$ — область в $(n-1)$ -мерном пространстве, определенная неравенствами:

$$y_{l-}^{[m]}(x) \leq t_l \leq y_{l+}^{[m]}(x) \quad (l = 1, \dots, n; l \neq k).$$

В качестве нулевых приближений возьмем любую систему $2n$ функций $y_{k\pm}^{[0]}(x)$ ($k = 1, \dots, n$), удовлетворяющих условиям

$$y_{k+}^{[0]'} - \max_{D_k^0(x)} f_k(x, t_1, \dots, t_{k-1}, y_{k+}^{[0]}(x), t_{k+1}, \dots) \geq 0, \quad (6)$$

$$y_{k-}^{[0]'} - \min_{D_k^0(x)} f_k(x, t_1, \dots, t_{k-1}, y_{k-}^{[0]}(x), t_{k+1}, \dots) \leq 0, \quad (7)$$

$$y_{k\pm}^{[0]}(0) = 0, \quad (8)$$

$$y_{k+}^{[0]}(x) \geq y_{k-}^{[0]}(x). \quad (9)$$

Таковыми функциями являются, например, $y_{k\pm}^{[0]}(x) = \pm \exp\left(\int_0^x \psi(t) dt - 1\right)$.

Последующие приближения будем находить по формулам:

$$y_{k+}^{[m+1]}(x) = \int_0^x e^{\left[\int_t^x f_{kk}(s) ds\right]} \left[\max_{D_k^m(t)} f_k(t, t_1, \dots, t_{k-1}, y_{k+}^{[m]}, t_{k+1}, \dots) - f_{kk}(t) y_{k+}^{[m]} \right] dt, \quad (10)$$

$$y_{k-}^{[m+1]}(x) = \int_0^x e^{\left[\int_t^x f_{kk}(s) ds\right]} \left[\min_{D_k^m(t)} f_k(t, t_1, \dots, t_{k-1}, y_{k-}^{[m]}, t_{k+1}, \dots) - f_{kk}(t) y_{k-}^{[m]} \right] dt. \quad (11)$$

Заметим, что в случае знакоопределенности функций f'_{k, y_i} ($k \neq i$) изложенный метод становится эффективным, так как в формулах (10) — (11) $\max$ и $\min$ достигаются на $y_{k\pm}^{[m]}(x)$.

Теорема 1. Пусть выполнены условия (3) — (5). Тогда последовательные приближения $y_{k\pm}^{[m]}(x)$, определенные по формулам (10) — (11), равномерно и монотонно сходятся к решению задачи (1) — (2).

Приведем схему доказательства теоремы 1. Вначале доказывается, что функции $y_{k\pm}^{[m]}(x)$ удовлетворяют (6) — (9) и неравенствам:

$$y_{k-}^{[m]}(x) \leq y_{k-}^{[m+1]}(x) \leq y_{k+}^{[m+1]}(x) \leq y_{k+}^{[m]}(x).$$

Далее доказывается компактность множества функций $\{y_{k\pm}^{[m]}(x)\}$. Отсюда следует равномерная сходимость функций $y_{k\pm}^{[m]}(x)$ к некоторым функциям $\bar{y}_{k\pm}(x)$. Эти предельные функции $y_i = \bar{y}_{i+}$ ($i = 1, \dots, n$), $y_i = \bar{y}_{(i-n)-}$ ($i = n+1, \dots, 2n$) удовлетворяют системе $2n$ дифференциальных уравнений:

$$y_k' - \max_{t_i \in [y_{i+n}, y_i]} f_k(x, t_1, \dots, t_{k-1}, y_k, t_{k+1}, \dots, t_n) = 0 \quad (k = 1, \dots, n), \quad (12)$$

$$y_k' - \min_{t_i \in [y_{i+n}, y_i]} f_k(x, t_1, \dots, t_{k-n-1}, y_k, t_{k-n+1}, \dots, t_n) = 0$$

$$(k = n+1, \dots, 2n).$$

Пусть $\tilde{y}_k(x)$ ($k = 1, \dots, n$) есть решение задачи (1) — (2). Тогда функции $y_k = y_k(x)$ ($k = 1, \dots, n$), $y_k = \tilde{y}_{k-n}$ ($k = n+1, \dots, 2n$) являются решением системы (12). Поэтому для доказательства сходимости процесса, т. е. для доказательства равенства $\bar{y}_{k\pm}(x) = \tilde{y}_k(x)$ достаточно показать, что решение системы (12) единственно. Это удастся сделать при указанных предположениях.

3. При некоторых дополнительных предположениях можно оценить быстроту сходимости изложенного выше метода.

Теорема 2. Пусть существуют такие непрерывные на $(0, b]$ функции $\zeta_k(x)$, $\omega(x)$, что в области D выполняются неравенства:

$$A\zeta_k(x) \leq f'_{k, y_k}(x, y_1, \dots, y_n) \leq B\zeta_k(x) + \omega(x).$$

Здесь A, B — положительные постоянные; $\omega(x)$ суммируема; $\zeta_k(x)$ либо суммируема, либо несуммируема и отрицательна.

Тогда существует такой интервал $[0, c]$, что

$$\sum_{k=1}^n \max_{[0, c]} |y_{k+}^{[m]}(x) - y_{k-}^{[m]}(x)| \leq q^m \sum_{k=1}^n \max_{[0, c]} |y_{k+}^{[0]}(x) - y_{k-}^{[0]}(x)|, \quad 0 < q < 1. \quad (13)$$

Все условия теоремы 2 выполнены для уравнения $y' = -\frac{y+y^3}{x}$.

Выбрав в качестве $y_{\pm}^{[0]} = \pm x$, нетрудно проверить, что $\gamma^m x \geq y_{+}^{[m]} \geq (x) \gamma^{3m} x$ ($x \in [0, \frac{2a}{2+3a^2} \sqrt{3+9a^2}]$, $\gamma = \frac{3a^2}{2+3a^2} < 1$). Отсюда следует, что в общем случае оценку (13) нельзя усилить.

Если же $f'_{k, y_i}(x, y_1, \dots, y_n)$ ($i = 1, \dots, n$; $i \neq k$) и если $\max_{1 \leq i \leq n} f'_{k, y_k}(x, y_1, \dots, y_n) - f_{kk}(x)$ ограничены на $(0, b]$, то справедлива следующая оценка:

$$|y_{k+}^{[m]}(x) - y_{k-}^{[m]}(x)| \leq \frac{B^m x^m}{m!}. \quad (14)$$

Пример системы $y'_1 = y_1 y_2 + y_1$, $y'_2 = y_1 y_2 + y_2$ показывает, что и оценка (14) в определенном смысле не может быть улучшена.

4. Построенный метод может быть видоизменен для решения дифференциального уравнения n -го порядка

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)}) \quad (15)$$

с начальным условием

$$\lim_{x \rightarrow +0} y(x) = \lim_{x \rightarrow +0} y'(x) = \dots = \lim_{x \rightarrow +0} y^{(n-1)}(x) = 0. \quad (16)$$

Отметим, что из теорем 1 и 3 заметки (3) вытекает:

Теорема 3. Пусть правая часть (15) удовлетворяет условиям:

1) $f(x, y_1, \dots, y_n)$ непрерывна и непрерывно дифференцируема по y_i ($i = 1, \dots, n$) в области D ;

2) функции $|f(x, y_1, \dots, y_{n-1}, 0)|$, $|f'_{y_k}(x, y_1, \dots, y_n)|$ ($k = 1, \dots, n-1$), $f'_{y_n}(x, y_1, \dots, y_n)$ при всех $|y_i| \leq a$ ($i = 1, \dots, n$) ограничены сверху непрерывной в $(0, b]$ суммируемой функцией $\psi(x)$.

Тогда уравнение (15) имеет единственное решение, удовлетворяющее условию (16).

При более широких предположениях теорему существования можно получить, используя метод служения области (см. п. 3 из (3)).

Теорема 4. Пусть правая часть уравнения (15) удовлетворяет условиям:

1) $f(x, y_1, \dots, y_n)$ непрерывна и непрерывно дифференцируема по y_n в области D^* : $0 < x \leq b$, $|y_i| \leq \frac{ax^{n-i}}{(n-i)!}$ ($i = 1, \dots, n$);

2) функции $|f(x, y_1, \dots, y_{n-1}, 0)|$, $f'_{y_n}(x, y_1, \dots, y_n)$ при всех y_i для которых $|y_i| \leq \frac{ax^{n-i}}{(n-i)!}$ ($i = 1, \dots, n$), ограничены сверху непрерывной в $(0, b]$ суммируемой функцией $\psi(x)$.

Тогда уравнение (15) имеет по крайней мере одно решение, удовлетворяющее условию (16).

Определим для (15) последовательные приближения формулами:

$$y_+^{[m+1]}(x) = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^x (x-t)^{n-2} \int_0^t e^{\left[\int_s^t f_m(u) du \right]} \left[\max_{D^m(s)} f(s, t_1, \dots, t_{n-1}, y_+^{[m](n-1)}) - f_m(s) y_+^{[m](n-1)} \right] ds dt, \quad (17)$$

$$y_-^{[m+1]}(x) = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^x (x-t)^{n-2} \int_0^t e^{\left[\int_s^t f_m(u) du \right]} \left[\min_{D^m(s)} f(s, t_1, \dots, t_{n-1}, y_-^{[m](n-1)}) - f_m(s) y_-^{[m](n-1)} \right] ds dt, \quad (18)$$

где $D^m(x) = D^m\{y_-^{[m](l-1)}(x) \leq t_l \leq y_+^{[m](l-1)}(x), l = 1, \dots, n-1\}$,

$$f_m(x) = \min_{y_-^{[m](l-1)} \leq t_l \leq y_+^{[m](l-1)}} f'_{y_n}(x, t_1, \dots, t_n).$$

Оказывается, что при этом можно получить более сильную оценку для быстроты сходимости.

Теорема 5. Пусть выполнены условия теоремы 3 и существуют производные $f''_{y_n y_k}$ ($k=1, \dots, n$), причем $f'_{y_l}(x, y_1, \dots, y_n)$ и $f''_{y_n y_k}(x, y_1, \dots, y_n)$ ($l=1, \dots, n-1; k=1, \dots, n$) ограничены по абсолютной величине в области D . Тогда, если $|y_+^{[0](n-1)}(x) - y_-^{[0](n-1)}(x)| \leq Ax$, то

$$|y_+^{[m]}(x) - y_-^{[m]}(x)| \leq \frac{B^m A x^{2m+n}}{(m!)^2}.$$

Эта оценка точная. Однако в применении к некоторым конкретным уравнениям (например, уравнению Эмдена⁽¹⁾) наблюдается более быстрая сходимость, на что обратил наше внимание А. Н. Колмогоров. Оказалось, что можно выделить более узкие классы уравнений, для которых справедливы другие оценки. Если, например, все производные $f'_{y_k}(x, y_1, \dots, y_n)$ ($k=1, \dots, n-1$) неположительны, то имеет место оценка

$$|y_+^{[m]}(x) - y_-^{[m]}(x)| \leq \frac{B^m A x^{4m+n}}{(m!)^4}.$$

К указанному классу относится и уравнение Эмдена.

В заключение автор выражает благодарность проф. М. А. Красносельскому и акад. А. Н. Колмогорову за ценные советы.

Воронежский
зооветеринарный институт

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Сансоне, Обыкновенные дифференциальные уравнения, 2, ИЛ, 1954.
² М. Ф. Бокштейн, Уч. зап. МГУ, в. 15, математика, 3 (1939). ³ В. А. Чечик, ДАН, 108, № 5 (1956). ⁴ С. А. Чаплыгин, Собр. соч., 1, 1948, стр. 427—444. ⁵ Б. Н. Бабакин, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, № 5 (1954).

З. И. ШАРАГИНА

ЛОКАЛЬНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕОРЕМЫ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СХЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 19 VII 1956)

При изучении циклических процессов в первую очередь исследуются такие величины, как длительность первых k циклов и число циклов за некоторый промежуток времени. Число циклов за промежуток времени от 0 до t является целочисленной случайной величиной.

Феллером ⁽¹⁾ был исследован вопрос об интегральных предельных теоремах для числа циклов.

В настоящей заметке излагаются локальные предельные теоремы для числа циклов.

Обозначим число циклов за промежуток времени от 0 до t через N_t и через $P_k(t)$ — вероятность того, что в промежутке времени от 0 до t закончится ровно k циклов, т. е.

$$P_k(t) = P(N_t = k).$$

Для случая непрерывного времени и для случая дискретного времени в работе ⁽²⁾ доказана следующая локальная предельная теорема.

Теорема. Если распределение длительности циклов в однородном циклическом процессе имеет конечный третий абсолютный момент, то равномерно относительно t при $k \rightarrow \infty$

$$P_k(t) = \frac{\mu}{\sigma \sqrt{k}} \frac{e^{-x_{tk}^2/2}}{\sqrt{2\pi}} + o\left(\frac{1}{\sqrt{k}}\right),$$

где

$$x_{tk} = \frac{t - k\mu}{\sigma \sqrt{k}};$$

μ и σ^2 являются, соответственно, математическим ожиданием и дисперсией длительности цикла.

Для случая непрерывного времени получено уточнение этой теоремы.

Теорема. Если распределение длительности цикла имеет конечный абсолютный момент четвертого порядка и если притом выполнено условие

$$\overline{\lim} |f(\tau)| < 1 \quad (\tau \rightarrow \infty),$$

где $f(\tau)$ — характеристическая функция распределения длительности цикла, то равномерно относительно t при $k \rightarrow \infty$

$$P_k(t) = \frac{e^{-x_{tk}^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{\mu}{\sigma \sqrt{k}} + \frac{x_{tk}}{k} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mu^2}{2\sigma^2} - \frac{\lambda_3 \mu}{3\sigma} \right) \right] + o\left(\frac{1}{k}\right),$$

где $\lambda_3 = \frac{\chi_3}{\sigma^3}$; χ_3 — семиинвариант распределения длительности цикла.

При наличии старших моментов распределения длительности цикла можно аналогично получить дальнейшее уточнение локальной предельной теоремы для числа циклов.

В случае последовательности серий циклов для дискретного времени получен предельный закон Пуассона.

Теорема. Пусть имеется последовательность серий циклов такая, что в r -й серии длительность цикла имеет дискретное распределение вероятностей с конечным математическим ожиданием $\mu(r)$.

Пусть $u_k^{(r)}$ — вероятность того, что в момент k -й серии закончится цикл. Тогда, если выполнены условия:

$$1) \mu^{(r)} \rightarrow \infty \text{ при } r \rightarrow \infty;$$

$$2) \sum_{k=1}^n \left| u_k^{(r)} - \frac{1}{\mu^{(r)}} \right| \rightarrow 0, \text{ при } r \rightarrow \infty \text{ и } n \text{ возрастающем вместе с}$$

r так, что $\frac{n}{\mu^{(r)}} \rightarrow \lambda$, где $\lambda > 0$,

то для каждого целого k ($k = 0, 1, 2, \dots$) при $r \rightarrow \infty$

$$P(N_n^{(r)} = k) \rightarrow e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!},$$

где $N_n^{(r)}$ — число циклов r -й серии в промежутке времени от 0 до n .

Некоторые теоремы распространены и на простейший случай неоднородного циклического процесса, например для циклов с периодическим чередованием распределений длительностей циклов.

Доказывается также одна новая интегральная предельная теорема для числа циклов в случае однородного циклического процесса.

Теорема. Пусть $F(x)$ — функция распределения длительности цикла, обладает свойством:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1 - F(\alpha x)}{1 - F(x)} = 1$$

для любого $\alpha > 0$.

Тогда для числа циклов в промежутке $(0, t)$ при любом $z > 0$ при $t \rightarrow \infty$ имеем: $P\left(N_t < \frac{z}{1 - F(t)}\right) \rightarrow 1 - e^{-z}$.

Эта теорема опровергает утверждение Феллера о том, что условия Деблина для функции распределения длительности цикла являются не только достаточными, но и необходимыми для существования у функции распределения числа циклов предельного закона, отличного от нормального.

Нижне-Тагильский
государственный педагогический институт

Поступило
9 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Feller, Trans. Am. Math. Soc., **67**, No. 1 (1949). ² З. И. Шарagina, Локальные предельные теоремы для некоторых схем циклических процессов, Кандидатская диссертация, Моск. городск. пед. инст. им. В. П. Потемкина, 1955.

С. Д. ЭЙДЕЛЬМАН

НОРМАЛЬНЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ РЕШЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 V 1956)

В заметках ^(5,7) для исследования разрешимости задачи Коши в классе быстро растущих функций и примыкающих к ней вопросов была построена и изучена фундаментальная матрица решений $Z(t, \tau, x, \xi)$ параболической системы

$$\frac{\partial u}{\partial t} = A_0\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right)u + A_1\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right)u \equiv A\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right)u, \quad (1)$$

когда коэффициенты определены в полосе $\{0 \leq t \leq T, -\infty < x_s < \infty\}$, $s = 1, \dots, n$, и удовлетворяют некоторым условиям гладкости и ограниченности. Заметим, что $Z(t, \tau, x, \xi)$ обладает свойством нормальности, т. е. $Z'(t, \tau, x, \xi)$ как функциональная матрица от τ и ξ является фундаментальной матрицей системы, сопряженной к (1) ⁽⁸⁾.

Однако при изучении многих вопросов теории параболических систем естественно задавать коэффициенты системы (1) в конечном цилиндре $\{0 \leq t \leq T, x \in D\}$; при этом весьма важно, чтобы фундаментальные матрицы, построенные для конечных областей, удовлетворяли оценкам (10) ⁽⁵⁾ и обладали свойством нормальности. Построению нормальных фундаментальных матриц в случае конечных областей и некоторым попутным при их помощи результатам и посвящена настоящая заметка.

Построением и изучением нормальных фундаментальных матриц для эллиптических систем занимались И. Н. Векуа ⁽²⁾ и Я. Б. Лопатинский ⁽³⁾.

1. Если коэффициенты $A_0\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$ имеют в области G r_1 непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$ ($r_1 \geq 2b + 1$), коэффициенты $A_1\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$ имеют r_2 непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$ в G ($r_2 \geq 1$), то для любого цилиндра $G_1 \{0 \leq t \leq T, x \in V\}$, $\bar{V} \subset D$, может быть построена фундаментальная матрица решений системы (1) $G(t, \tau, x, \xi)$.

Если же $r_2 \geq j + 1$ (j — порядок производной, при которой соответствующий коэффициент стоит), то может быть построена фундаментальная матрица решений системы, сопряженной к (1), $G^*(t, \tau, x, \xi)$ (по аргументам τ и ξ).

Далее устанавливается «достаточная» дифференцируемость матриц $G(t, \tau, x, \xi)$ и $G^*(t, \tau, x, \xi)$ при соответствующих ограничениях на коэффициенты системы (1).

Тогда ^(2,3) нормальная фундаментальная матрица решений $\omega(t, \tau, x, \xi)$ определяется формулой

$$\omega(t, \tau, x, \xi) = G^{**}(t, \tau, x, \xi) - \int_0^t \int_V G(t, \beta, x, y) \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} - A\left(\beta, y, \frac{\partial}{\partial y}\right) \right\} G^*(\beta, \tau, y, \xi) dy. \quad (2)$$

Теорема 1. 1) Если $r_1 = 2b + 1$, $r_2 = 1 + j$, то для любой области G_1 , $\bar{V} \subset D$, существует нормальная фундаментальная матрица решения $\omega(t, \tau, x, \xi)$, определенная формулой (2). 2) Если $r_1 = 2b + 1 + p$, $r_2 = j + p + 1$, $p \geq 0$, то $\omega(t, \tau, x, \xi)$ при $t > \tau$ имеет $2b + p$ непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n, \xi_1, \dots, \xi_n$, для которых справедливы оценки

$$|D_x^{m_1} D_\xi^{m_2} \omega(t, \tau, x, \xi)| \leq \frac{C_{m_1 m_2}}{(t - \tau)^{\frac{n + m_1 + m_2}{2b}} \exp[-c_{m_1 m_2} |x - \xi|^q (t - \tau)^{-\frac{1}{2b-1}}]}; \quad (3)$$

($m_1 = 0, 1, \dots, 2b + p$; $m_2 = 0, 1, \dots, 2b + p$; $q = \frac{2b}{2b-1}$; $C_{m_1 m_2}, c_{m_1 m_2}$ — положительные постоянные, зависящие лишь от T и D). 3) Если производные порядка m по t ($m = 0, 1, \dots, q$) от коэффициентов можно дифференцировать по $x_1, \dots, x_n$ $r_1 = r_2 = (q - m)2b + \Delta(j + 1)$ раз ($\Delta = 1$ при $m \neq 0$; $\Delta = 0$ при $m = 0$), то $\omega(t, \tau, x, \xi)$ имеют $q + 1$ непрерывных производных по t , для которых справедливы оценки

$$\left| \frac{\partial^m \omega}{\partial t^m} \right| \leq \frac{C_m}{(t - \tau)^{\frac{n}{2b} + m}} \exp[-c_m |x - \xi|^q (t - \tau)^{-\frac{1}{2b-1}}] \quad (4)$$

($m = 0, 1, \dots, q + 1$).

Аналогичное утверждение справедливо для смешанных дифференцирований по $x_1, \dots, x_n, \xi_1, \dots, \xi_n, t, \tau$.

2. Из представления

$$u(x, t) = \int_{t_0}^t d\tau \int_{\Gamma} \sum_{h=1}^n B^h[\omega(t, \tau, x, \xi), u(\xi, \tau)] (-1)^h \frac{d\xi_1 \dots d\xi_n}{d\xi_h} + \\ + \int_V \omega(t, t_0, x, \xi) u(\xi, t_0) d\xi + \int_{t_0}^t d\tau \int_V \omega(t, \tau, x, \xi) \left[\frac{\partial}{\partial \tau} - A\left(\tau, \xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \right] u(\xi, \tau) d\xi$$

и теоремы 1 непосредственно следует теорема 2.

Теорема 2. Если коэффициенты системы (1) удовлетворяют условию 2) теоремы 1, то всякое регулярное в G решение системы (1) имеет $2b + p$ непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$, в случае условия 3) имеет $q + 1$ непрерывную производную по t . Если же выполняется условие: 4) производные порядка m по t ($m = 0, 1, \dots, q$) от коэффициентов можно дифференцировать по $x_1, \dots, x_n$ $r_1 = r_2 = (q - m)2b + \Delta(j + 1) + p$ раз, то любое регулярное решение (1) имеет непрерывные смешанные производные $\frac{\partial^m}{\partial t^m} D_x^s u$ ($m = 0, 1, \dots, q + 1$; $s = 0, 1, \dots, p + (q - m)2b + \Delta 2b$, $\Delta = 1$ при $m < q + 1$, $\Delta = 0$ при $m = q + 1$).

Для регулярных решений неоднородной параболической системы

$$\frac{\partial u}{\partial t} - A\left(t, x, \frac{\partial}{\partial x}\right) u = f(x, t) \quad (6)$$

останутся справедливыми сформулированные выше утверждения, если предполагать: в случае 2) $f(x, t)$ имеет $p + 1$ непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$; в случае 3) q непрерывных производных по t ; в случае 4) m непрерывных производных по t ($m = 0, 1, \dots, q$), дифференцируемый $p + (q - m)2b$ раз по $x_1, \dots, x_n$.

3. Если провести изучение матрицы $\omega(t, \tau, x, \xi)$ в комплексной области так же, как это было сделано для матрицы $Z(t, \tau, x, \xi)$ в (7), воспользовавшись затем представлением (5) и одним приемом И. Г. Петровского ((1), стр. 49), то может быть установлена следующая теорема.

Теорема 3. Если коэффициенты системы (6) и $f(x, t)$ представляют собой аналитические функции совокупности аргументов $x_1, \dots, x_n$ в комплексной по этим переменным окрестности G_2 вещественной точки $x^0, t^0, t^0 > 0$, то любое регулярное в некоторой вещественной окрестности G_3 точки (x^0, t^0) решение системы (6) продолжимо в комплексную по $x_1, \dots, x_n$ область $G_4 \subset G_2$ таким образом, чтобы оно было там аналитическим по совокупности аргументов $x_1, \dots, x_n$.

Теорема 3 усиливает результаты (7), так как в ней аналитичность устанавливается для любого регулярного решения (без всяких дополнительных ограничений), при этом саму систему (1) можно задавать в достаточно малой области.

4. Теорема 1 позволяет без существенных изменений доказательства распространить на обобщенные решения системы (1) результат Л. Соболева (4).

Теорема 4*. Если $r_1 = 2b + 1, r_2 = j + 1$, то любое обобщенное в смысле С. Л. Соболева (4, 9) решение системы (1) в области G_1 является регулярным решением и, следовательно, при выполнении условия 2) имеет $b + p$ непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$; при выполнении условия 3) имеет $q + 1$ производных по t , при выполнении условий теоремы 3 является аналитической вектор-функцией $x_1, \dots, x_n$.

Очевидно, что аналогичное утверждение справедливо для обобщенных решений тех эллиптических систем, которые являются правыми частями параболических систем (1).

Прием, изложенный в (6) (п. 2, стр. 682—683), позволяет доказать следующее утверждение для общих линейных эллиптических систем с вещественными коэффициентами

$$A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)u = 0,$$

$$A\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = \left\| \sum_{k_1 + \dots + k_n \leq s_j} a_{ij}^{(k_1 \dots k_n)}(x) \frac{\partial^{k_1 + \dots + k_n}}{\partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} \right\|_{i,j=1}^N. \quad (7)$$

Теорема 5. Если коэффициенты системы (7) имеют $\sum_{i=1}^N s_i + 1$ непрерывных производных по $x_1, \dots, x_n$ в области V , то любое обобщенное в смысле С. Л. Соболева решение системы (7) в области $V_1, \bar{V}_1 \subset V$, является регулярным решением. Если же коэффициенты (7) представляют собой аналитические функции $x_1, \dots, x_n$ в некоторой комплексной по $x_1, \dots, x_n$ окрестности вещественной точки x^0 ($x^0 \in V_1$), то любое обобщенное решение (7) является аналитической вектор-функцией $x_1, \dots, x_n$ в некоторой окрестности точки x^0 .

5. Рассмотрим параболическую систему

$$\frac{\partial^n u_i}{\partial t^n} = \sum_{j=1}^N \sum_{k_0 + 2b + \sum_{s=1}^n k_s \leq n_j + 2b} A_{ij}^{(k_0 k_1 \dots k_n)}(t) \frac{\partial^{k_0 + k_1 + \dots + k_n}}{\partial t^{k_0} \partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} u_j \quad (8)$$

($i = 1, 2, \dots, N$). Сведем ее к системе первого порядка по t и запишем последнюю в матричной форме

$$\frac{\partial u}{\partial t} = B\left(t, \frac{\partial}{\partial x}\right)u. \quad (9)$$

Фундаментальная матрица решений системы (9) (матрица Грина) $G(t, \tau, x, \xi)$, определенная и изученная И. Г. Петровским в (1), обладает свойством

* Теорема несколько уточняет (в смысле ограничения на коэффициенты) соответствующий результат Л. Н. Слободещкого (9).

нормальности, и для нее справедливы оценки вида (3) ((⁷), оценка (11)). Из этого следует теорема 6.

Теорема 6. Любое обобщенное в смысле С. Л. Соболева решение системы (9) с непрерывными в сегменте $[0, T]$ коэффициентами является регулярным решением.

Черновицкий
государственный университет

Поступило
17 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, 8 (1938). ²И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М., 1948. ³Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., 3, 3 (1951). ⁴С. Л. Соболев, Уравнения математической физики, М., 1954. ⁵С. Д. Эйдельман, ДАН, 98, № 6 (1954). ⁶С. Д. Эйдельман, ДАН, 99, № 5 (1954). ⁷С. Д. Эйдельман, ДАН, 103, № 1 (1955). ⁸Л. Н. Слободецкий, ДАН, 101, № 5 (1955). ⁹Л. Н. Слободецкий, ДАН, 101, № 6 (1955).

Д. А. ЭФРОС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИБОЛЬШИХ БЕЗВОДНЫХ И БЕЗГАЗОВЫХ ДЕБИТОВ НЕСОВЕРШЕННЫХ СКВАЖИН МЕТОДОМ ВЯЗКОСТНОЙ АНАЛОГИИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 16 IV 1956)

При эксплуатации месторождений, в которых нефть подстилается водой, для уменьшения или прекращения поступления воды в скважины пласт вскрывается в верхней части. Вода при этом поднимается, образуя водяной «конус». В подгазовой залежи газовый конус образуется при вскрытии пласта в нижней части. Безводная или безгазовая эксплуатация возможна, если дебит нефти не превосходит некоторого определенного для данных условий значения. Эти предельные течения рассмотрены в настоящей работе.

При обычных предположениях в области, занятой движущейся жидкостью, для течения в однородном изотропном пласте потенциал Φ удовлетворяет уравнению Лапласа. Течение считается стационарным, и так как одна из жидкостей неподвижна, то на поверхности раздела

$$\Phi = (\gamma_2 - \gamma_1) y, \quad (1)$$

где γ_1 и γ_2 — объемные веса верхней и нижней жидкости. Ось y направлена вниз и в области течения $\Phi = P - \gamma_1 y$.

Кровля пласта OA (см. рис. 1) и не вскрытая часть скважины являются непроницаемыми границами, на которых $\partial\Phi/\partial n = 0$. На удаленном контуре AB и на вскрытой части скважины заданы значения потенциала. Для построения течения здесь используется применяемый обычно для плоских задач экспериментальный метод, основанный на известной аналогии между потенциальным течением и движением вязкой жидкости в малом зазоре между двумя поверхностями^(8,2). Возможность исследования таким путем также и осесимметричных течений была показана В. И. Аравиным⁽¹⁾.

Метод вязкостной аналогии легко обобщается на случай двумерного течения в системе криволинейных координат.

Пусть q_1, q_2, q_3 — ортогональные криволинейные координаты и H_1, H_2, H_3 — коэффициенты Ламе. Рассмотрим потенциальное течение в элементарном слое между двумя поверхностями $q_3 = \text{const}$. Распределение потенциала средних скоростей в моделирующем течении вязкой жидкости между двумя поверхностями будет подобно его распределению в потенциальном течении, если одна из поверхностей подобна поверхности $q_3 = \text{const}$ и если расстояние между поверхностями в соответствующих точках

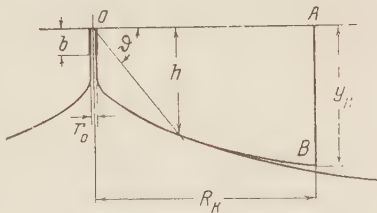


Рис. 1

$$\delta = \text{const} \cdot \sqrt{H_3}. \quad (2)$$

Если двухмерное потенциальное течение осуществляется по поверхности произвольной формы в слое, имеющем переменную толщину λ , то в соответственных точках моделирующего течения зазор

$$\delta = \text{const} \cdot \sqrt{\lambda}. \quad (3)$$

Для цилиндрической системы координат y, R, θ при наличии осевой симметрии течения зазор

$$\delta = c \sqrt[3]{H_\theta} = c \sqrt[3]{R}. \quad (4)$$

Соотношение (4) иным путем было получено ранее В. И. Аравиным (1). Зазор, выполненный согласно (4), геометрически не подобен сектору, и моделирование разрывных течений возможно лишь для стационарного слу-

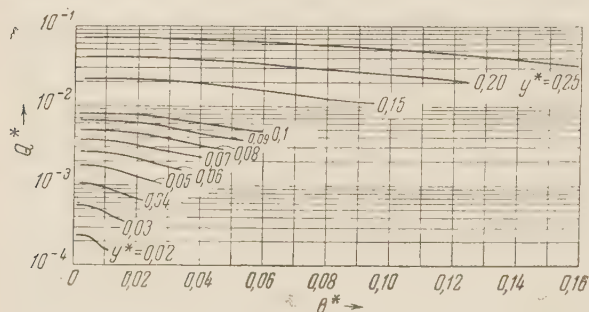


Рис. 2

чая, в котором форма поверхности раздела остается неизменной. В опытах на прозрачной щелевой модели, у которой зазор изменялся согласно (4), использовались две взаимно не растворимые жидкости. Одна из жидкостей оставалась неподвижной, другая притекала к скважине. Тем самым непосредственно осуществлялось условие (1).

Для обобщения опытных данных рассмотрим приток нефти по поверхности неподвижной воды из бесконечности к скважине, вскрытой в верхней части, т. е. положим $R_h = \infty$ и $y_h = \infty$ (рис. 1). Характерным линейным размером в таком течении можно считать ординату h точки, в которой луч, проведенный под некоторым углом θ , пересекает поверхность раздела. Выбрав некоторое фиксированное значение θ , введем безразмерные координаты $\bar{y} = y/h$ и $\bar{r} = r/h$. Решение для течения с бесконечной областью питания зависит от безразмерного вскрытия $\bar{b} = b/h$ и безразмерного радиуса скважины $\bar{r}_c = r_c/h$. Для рассматриваемого течения легко может быть найдена форма поверхности раздела на большом удалении от скважины (7,9). Ординаты поверхности раздела на большом удалении

$$\bar{y} = \sqrt{\frac{\bar{Q}}{\pi} \ln \frac{\bar{r}}{\bar{a}}}, \quad (5)$$

где $\bar{Q}(\bar{b}, \bar{r}_c) = Q\mu/h^2k\Delta\gamma$ и $\bar{a}(\bar{b}, \bar{r}_c)$ — постоянная интегрирования.

Эксперименты показали, что соотношение (5) в пределах достигавшейся точности выполняется для всех точек поверхности раздела, для которых $r/y \geq 4$. При значениях отношения R_h/y_h , удовлетворяющих этому неравенству, для расчетов может быть использовано решение, найденное для течения с бесконечной областью питания. Необходимые для построения этого течения зависимости $\bar{Q}(\bar{b}, \bar{r}_c)$ и $\bar{a}(\bar{b}, \bar{r}_c)$ были определены из опыта. При этом оказалось, что влияние $\bar{r}_c$ несущественно, и практически решение зависит лишь от безразмерного вскрытия, т. е. можно положить $\bar{Q} \cong \bar{Q}(\bar{b})$ и $\bar{a} \cong \bar{a}(\bar{b})$.

Вычисление дебита. По найденным из опытов функциям $\bar{Q}(\bar{b})$ и $\bar{a}(\bar{b})$ было построено семейство асимптотических зависимостей $y(\bar{r})$ при $\bar{b} = \text{const}$. Для перехода от безразмерного решения к соответствующему

* Опыты были проведены Р. Г. Аллахвердиевой.

решению необходимо, используя подобие поверхностей раздела безразмерного и действительного течений, найти на совокупности зависимостей $j(r)$ при $\bar{b} = \text{const}$ точку, отвечающую данным значениям y_h , R_k и b . Обозначим $b/R_k = b^*$ и $y_h/R_k = y^*$. Вследствие подобия

$$\frac{\bar{b}}{\bar{r}_k} = \frac{b}{R_k} = b^*, \quad \frac{\bar{y}_h}{\bar{r}_k} = \frac{y_h}{R_k} = y^*.$$

Имея зависимости $\bar{y}(\bar{r}, \bar{b})$ и $\bar{Q}(\bar{b})$, можно, очевидно, произведя замену переменных, найти безразмерный дебит как функцию от b^* и y^* . Действительный дебит

$$Q = k^2 \frac{k \Delta \gamma}{\mu} \bar{Q}(b^*, y^*) = R_k^2 \frac{k \Delta \gamma}{\mu} Q^*(b^*, y^*), \quad (6)$$

где $Q^* = \bar{Q}/\bar{r}_k^2$. Зависимость $Q^*(b^*, y^*)$ дана на рис. 2. Сопоставление с точными оценками возможных значений, данными в работе (5), показывает, что дебит, вычисленный согласно (6), лежит внутри возможного диапазона.

Вычисление депрессии. Полная депрессия

$$\Delta P(y_h, R_k) = \Delta P_1 + \Delta P_2, \quad (7)$$

где ΔP_1 — перепад давления от скважины до некоторой точки на поверхности раздела и ΔP_2 — перепад давления от этой точки до контура питания. Значения ΔP_1 определялись из опыта, а ΔP_2 легко вычисляется согласно (1) для всех значений y_h . Переходя к безразмерным величинам, можно представить безразмерную депрессию $\Delta P^* = \Delta P / \Delta \gamma R_k$ как функцию b^* и y^* (рис. 3).

Найденная описанным способом депрессия соответствует скважине, совершенной по характеру вскрытия. Для оценки депрессии в скважине, несовершенной по характеру вскрытия, к значению ΔP , определенному при помощи графика (рис. 3), следует добавить перепад $\delta P = \frac{Q \mu}{k b} \ln \frac{r_c}{r_{c9}}$,

где r_{c9} — эффективный радиус скважины (6).

Изменение дебита во времени. Простое приближенное решение для неустановившегося притока может быть получено применением метода смены стационарных состояний (4). Погрешность этого решения тем меньше, чем больше отношение R_k/y_h .

Процесс отбора условно разбивается на две фазы.

В первой фазе при постоянной мощности нефтяного слоя происходит увеличение радиуса контура питания. После того как радиус контура питания достигнет наибольшего возможного значения, начинается вторая фаза, при которой $R_k = \text{const}$ и происходит уменьшение y_h . Вычисления показали, что длительность первой фазы и объем нефти, извлеченной за этот период, невелики. Решение уравнения истощения залежи при постоянном во времени вскрытии дано для второй фазы на рис. 4 в виде безразмерных зависимостей $Q^*(\Delta \tau)$ при $b^* = \text{const}$. Здесь безразмерное время $\Delta \tau = \Delta t k \Delta \gamma / m \mu R_k$. Размерное время, соответствующее изменению Q^* от Q_0^* до Q_i^* , найдется из соотношения $\Delta t = (\Delta \tau_0 - \Delta \tau_i) \frac{\mu R_k m}{k \Delta \gamma}$.

Решение для анизотропной среды. Действительному течению в анизотропной среде соответствует, как известно (3), некоторое фиктивное потенциальное течение, для которого будет пригодно получен-

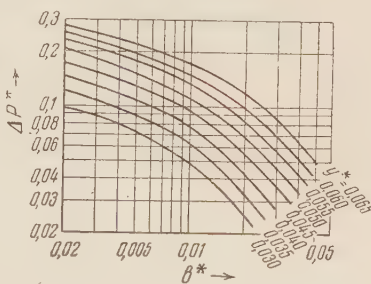


Рис. 3

ное выше решение. Параметры фиктивного течения определяются из соотношений: вертикальные размеры $y_{\phi} = \kappa y$, где $\kappa = \sqrt{k_x/k_y}$; расход $Q_{\phi} = \kappa Q$; потенциал $\Phi_{\phi} = \Phi$; перепад давлений $\Delta P_{\phi} = \Delta P$; разность объемных весов $\Delta \gamma_{\phi} = \Delta \gamma / \kappa$; время $\Delta t_{\phi} = \Delta t$. Соответственно безразмерные коэф-

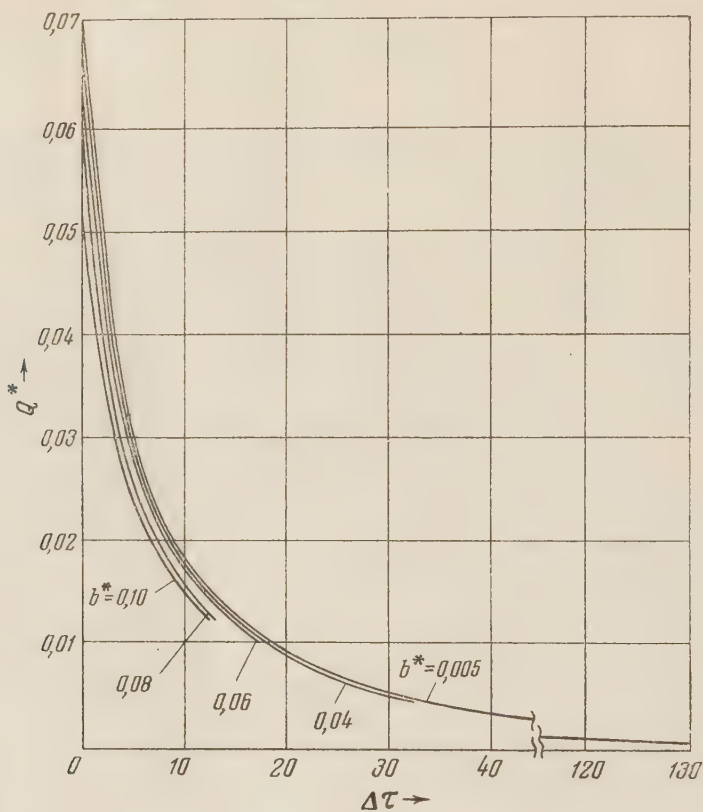


Рис. 4

фициенты: $y_{\phi}^* = y^* \kappa$; $b_{\phi}^* = b^* \kappa$; $Q_{\phi}^* = Q^*(y_{\phi}^*, b_{\phi}^*)$; $\Delta P_{\phi}^* = \Delta P^*(y_{\phi}^*, b_{\phi}^*)$; $\Delta \tau_{\phi} = \Delta \tau (Q_{\phi}^*, b_{\phi}^*)$. Функции Q^* , ΔP^* и $\Delta \tau$, как и ранее, заданы графиками рис. 2, 3 и 4.

Дебит действительного течения $Q = \frac{Q_{\phi}}{\kappa} = \frac{k \Delta \gamma}{\mu \kappa^2} R_k^2 Q^*(y_{\phi}^*, b_{\phi}^*)$. Перепад давлений в действительном течении

$$\Delta P = \Delta P_{\phi} = \frac{\Delta \gamma}{\kappa} R_k \Delta P^*(y_{\phi}^*, b_{\phi}^*).$$

Время

$$\Delta t = \Delta t_{\phi} = \frac{\mu R_k \kappa m}{k \Delta \gamma} \tau(Q_{\phi}^*, b_{\phi}^*).$$

Расчетные графики можно использовать при $R_k / \kappa y_k \geq 4$.

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
10 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Аравин, Изв. Н.-и. инст. гидротехники, 23 (1938).
- ² П. В. Мелентьев, Методика расчета лопастей гидротурбомашин, Изд. АН СССР, 1939.
- ³ П. Я. Полубаринова-Кочина, Теория движения грунтовых вод, гл. VIII, М., 1952.
- ⁴ И. А. Чарный, Основы подземной гидравлики, гл. XI, М., 1956.
- ⁵ И. А. Чарный, ДАН, 52, № 1 (1953).
- ⁶ В. И. Цуров, Тр. совещ. по развитию н.-и. работ в области вторичных методов добычи нефти, Баку, 1953.
- ⁷ J. Dupuit, Etudes théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux, 1863.
- ⁸ M. S. Hele Shew, Trans. Inst. Nav. Arch., 40 (1898).
- ⁹ Ph. Forchheimer, Hydraulik, ch. III, 1930.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Я. С. УФЛЯНД

ОСЕСИММЕТРИЧНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ УПРУГОСТИ
ДЛЯ ПОЛУПРОСТРАНСТВА С КРУГОВОЙ ЛИНИЕЙ
РАЗДЕЛА ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 7 V 1956)

Рассмотрим равновесие упругого полупространства ($z \geq 0$) при следующих краевых условиях: внутри круга $r = a$ заданы перемещения, а вне круга — напряжения, причем задачу будем считать осесимметричной.

Воспользуемся выражением для перемещений u_r и u_z в цилиндрических координатах через гармонические функции Папковича—Нейбера⁽¹⁾:

$$2\mu u_r = -\frac{\partial F}{\partial r}, \quad 2\mu u_z = -\frac{\partial F}{\partial z} + 4(1-\nu)\Phi, \quad F = \omega + z\Phi, \quad (1)$$

причем $\omega = \omega(r, z)$, $\Phi = \Phi(r, z)$, $\Delta\omega = \Delta\Phi = 0$ (μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона).

Так как при $z = 0$ и $r < a$ величины u_r и u_z являются заданными, то граничные условия внутри круга имеют вид:

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{\substack{z=0 \\ r < a}} = f_1(r), \quad [(3-4\nu)\Phi - \varphi]_{\substack{z=0 \\ r < a}} = f_2(r); \quad (2)$$

здесь вместо функции ω введена гармоническая функция $\varphi = \frac{\partial \omega}{\partial z}$.

Составляя выражения для напряжений σ_r и τ_{rz} и приравнявая их при $z = 0$ и $r > a$ заданным функциям, получаем краевые условия вне круга:

$$\frac{\partial}{\partial z} [2(1-\nu)\Phi - \varphi]_{\substack{z=0 \\ r > a}} = f_3(r), \quad [(1-2\nu)\Phi - \varphi]_{\substack{z=0 \\ r > a}} = f_4(r). \quad (3)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению двух гармонических в полупространстве функций Φ и φ при граничных условиях (2) — (3)*. Краевые задачи подобного рода рассмотрены в работе В. И. Моссаковского⁽²⁾, однако предложенная там методика чрезвычайно сложна, между тем как при помощи интегрального разложения Мелера—Фока можно весьма просто получить полное решение поставленной задачи. В самом деле, внешность и внутренность рассматриваемого на плоскости $z = 0$ круга радиуса a являются координатными поверхностями $\beta = 0$ и $\beta = \pi$ системы тороидальных координат:

$$z + ir = ai \operatorname{cth} \frac{\alpha + i\beta}{2} \quad (0 \leq \alpha < \infty). \quad (4)$$

* $f_i(r)$ — заданные функции.

Поэтому, если представить гармонические функции φ и Φ в форме интегральных разложений Мелера—Фока по функциям Лежандра $P_{-1/2+i\tau}(\text{ch } \alpha)^{(3)}$

$$\begin{aligned}\varphi &= \sqrt{\text{ch } \alpha - \cos \beta} \int_0^{\infty} [A(\tau) \text{ch } \beta\tau + B(\tau) \text{sh } \beta\tau] P_{-1/2+i\tau}(\text{ch } \alpha) d\tau, \\ \Phi &= \sqrt{\text{ch } \alpha - \cos \beta} \int_0^{\infty} [C(\tau) \text{ch } \beta\tau + D(\tau) \text{sh } \beta\tau] P_{-1/2+i\tau}(\text{ch } \alpha) d\tau\end{aligned}\quad (5)$$

и записать граничные условия (2) — (3) в новых координатах:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\pi} &= F_1(\alpha), \quad [(3-4\nu)\Phi - \varphi]_{\beta=\pi} = F_2(\alpha), \\ \frac{\partial}{\partial \beta} [2(1-\nu)\Phi - \varphi] \Big|_{\beta=0} &= F_3(\alpha), \quad [(1-2\nu)\Phi - \varphi]_{\beta=0} = F_4(\alpha),\end{aligned}\quad (6)$$

то для искоемых величин A, B, C, D сразу получается система уравнений:

$$\begin{aligned}A \text{sh } \pi\tau + B \text{ch } \pi\tau &= \frac{1}{\tau} \left(\frac{F_1}{\sqrt{\text{ch } \alpha + 1}} \right)^*, \\ (3-4\nu)(C \text{ch } \pi\tau + D \text{sh } \pi\tau) - (A \text{ch } \pi\tau + B \text{sh } \pi\tau) &= \left(\frac{F_2}{\sqrt{\text{ch } \alpha + 1}} \right)^*, \\ 2(1-\nu)D - B &= \frac{1}{\tau} \left(\frac{F_3}{\sqrt{\text{ch } \alpha - 1}} \right)^*, \\ (1-2\nu)C - A &= \left(\frac{F_4}{\sqrt{\text{ch } \beta - 1}} \right)^*,\end{aligned}\quad (7)$$

где через ψ^* обозначен вычисляемый по известной формуле обращения коэффициент разложения заданной функции $\psi(\alpha)$ в интеграл Мелера—Фока.

Заметим, что аналогичным способом может быть решена задача об упругом равновесии неограниченного тела с плоской круглой щелью, рассмотренная в работах ⁽⁴⁻⁶⁾.

Применим полученные результаты к частной задаче о давлении на упругое полупространство плоского кругового штампа при наличии сцепления. Обозначая вертикальное перемещение штампа через w , находим:

$$F_1 = F_3 = F_4 = 0, \quad F_2 = 2\mu w, \quad \left(\frac{F_2}{\sqrt{\text{ch } \alpha + 1}} \right)^* = \frac{2\sqrt{2}\mu w}{\text{ch } \pi\tau}, \quad (8)$$

$$B = -A \text{th } \pi\tau, \quad C = \frac{A}{1-2\nu}, \quad D = -\frac{A \text{th } \pi\tau}{2(1-\nu)}, \quad A = \frac{4\sqrt{2}(1-\nu)(1-2\nu)\mu w}{(3-4\nu)(\text{sh}^2 \pi\tau + \kappa^2)},$$

$$\text{где} \quad \kappa = \frac{2(1-\nu)}{\sqrt{3-4\nu}}.$$

Таким образом, получено полное решение поставленной задачи в виде квадратур.

Выразим неизвестное перемещение w через заданное вертикальное усиление P , приложенное по оси штампа ($r=0$), для чего составим выражение для нормального напряжения σ_z , действующего по подошве штампа:

$$\sigma = \sigma_z \Big|_{\beta=\pi} = 2(1-\nu) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{\beta=\pi} = -\frac{2}{a}(1-\nu)(\text{ch } \alpha + 1)^{3/2} \int_0^{\infty} \tau (C \text{sh } \pi\tau + D \text{ch } \pi\tau) d\tau,$$

или

$$\sigma = -\frac{4\sqrt{2}(1-\nu)\mu w}{(3-4\nu)a}(\operatorname{ch}\alpha + 1)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\tau \operatorname{sh} \pi \tau}{\operatorname{sh}^2 \pi \tau + \kappa^2} P_{-1/2+i\tau}(\operatorname{ch}\alpha) d\tau. \quad (9)$$

Подставляя в (9) интегральное представление функции $P_{-1/2+i\tau}(\operatorname{ch}\alpha)$, изменяя порядок интегрирования и используя значение интеграла

$$\int_0^\infty \frac{\cos \lambda \tau \operatorname{ch} \pi \tau}{\operatorname{sh}^2 \pi \tau + \kappa^2} d\tau = \frac{\cos \frac{\lambda \vartheta}{\pi}}{2\kappa \operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}} \quad (\vartheta = \operatorname{ar} \operatorname{ch} \kappa),$$

находим:

$$\sigma = \frac{4(1-\nu)\mu w}{\pi \kappa (3-4\nu)a}(\operatorname{ch}\alpha + 1)^{1/2} \int_\alpha^\infty \frac{1}{V \operatorname{ch} \lambda - \operatorname{ch} \alpha} \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{\cos \frac{\lambda \vartheta}{\pi}}{\operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}} \right) d\lambda. \quad (10)$$

Вычисляя теперь интеграл $2\pi \int_0^a \sigma r dr$ и приравняв его силе P , получаем:

$$\begin{aligned} P &= \frac{8\sqrt{2}(1-\nu)\mu w a}{\kappa(3-4\nu)} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\cos \frac{\lambda \vartheta}{\pi}}{\operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}} \right) d\lambda \int_0^\lambda \frac{\operatorname{sh} \frac{\alpha}{2}}{V \operatorname{ch} \lambda - \operatorname{ch} \alpha} d\alpha = \\ &= \frac{16(1-\nu)\mu w k}{\kappa(3-4\nu)} \int_0^\infty \operatorname{ar} \cos \frac{1}{\operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\cos \frac{\lambda \vartheta}{\pi}}{\operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}} \right) d\lambda = \frac{16(1-\nu)\mu w a \vartheta}{\kappa(3-4\nu) \operatorname{sh} \vartheta}, \end{aligned}$$

или окончательно*:

$$P = \frac{4\mu w a \ln(3-4\nu)}{1-2\nu}. \quad (11)$$

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
25 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Нейбер, Концентрация напряжений, 1947. ² В. И. Моссаковский, Прикл. матем. и мех., **18**, 187 (1954). ³ Н. Н. Лебедев, Специальные функции и их приложения, 1953. ⁴ В. И. Моссаковский, Прикл. матем. и мех., **19**, 413 (1955). ⁵ М. Я. Леонов, Прикл. матем. и мех., **4**, 5—6, 73 (1940). ⁶ М. Я. Леонов, Прикл. матем. и мех., **17**, 1, 87 (1953).

* Это соотношение совпадает с формулой (5,5) работы (2), если исправить вкравшуюся туда опечатку.

И. Ф. ГИНЗБУРГ

О ВЫХОДЕ ИЗ ОБЛАСТИ СЛАБОЙ СВЯЗИ В ДВУХЗАРЯДНОЙ МЕЗОННОЙ ТЕОРИИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 4 V 1956)

1. В ⁽¹⁾ методом ренормализационной группы показано, что в двухзарядной псевдоскалярной мезонной теории при определенном соотношении между константами связи, даже если они малы, последовательное применение теории слабой связи невозможно, так как при больших импульсах совершается выход за ее рамки. В ⁽²⁾ аналогичный результат получен методом суммирования определенного класса диаграмм Фейнмана для теории с одним зарядом.

В настоящей работе показано, что вышеизложенный результат имеет место в двухзарядной теории и при произвольном соотношении между зарядами. Получены также асимптотики функций Грина двухзарядной теории при больших импульсах.

Изложенные результаты относятся как к нейтральной теории, так и к симметричной заряженной теории.

2. В обозначениях работы ⁽¹⁾ уравнения для функций Грина в области больших импульсов $|p^2| \gg m^2$ и начальные условия запишутся в виде:

$$\frac{d\sigma}{dz} = \sigma \Psi(\sigma, \rho), \quad \frac{d\rho}{dz} = \rho \Phi(\rho, \sigma), \quad \sigma(0) = g^2, \quad \rho(0) = h, \quad (1)$$

причем

$$\Psi(\sigma, \rho) = \psi_1 \sigma + \psi_2 \rho^2 + \psi_3 \rho \sigma + \dots \quad (2)$$

$$\rho \Phi(\sigma, \rho) = \varphi_1 \sigma^2 + \varphi_2 \rho \sigma + \varphi_3 \rho^2 + \dots \quad (3)$$

и кроме того для любой из функций Грина Δ

$$\ln \Delta(x, g^2, h) = \int_0^{\ln x} dz \left\{ \frac{d}{d\xi} \ln \Delta[\xi, \sigma(z, g^2, h), \rho(z, g^2, h)] \right\}_{\xi=1}. \quad (4)$$

Степенные разложения (2), (3) функций Φ и Ψ получены при помощи теории возмущений из рассмотрения диаграмм низших порядков. Те из коэффициентов φ_i, ψ_i , которые понадобятся далее, имеются в табл. 1.

Дальнейшее рассмотрение удобно проводить на фазовой плоскости (ρ, σ) . Каждая интегральная кривая $\rho(\sigma)$ уравнений (1) соответствует какой-то паре значений констант g и h . Переход от одной точки кривой к другой есть переход от одного значения z к другому, или переход от одной пары зарядов g и h к другой при преобразовании ренормализационной группы. Из (1)—(3) видно, что в окрестности особой точки начала координат на фазовой плоскости нет других особых точек. На одной из интегральных кривых должна лежать точка, соответствующая экспериментальным значениям g и h . Реальный физический смысл имеет лишь

Из (6) видно также, что у уравнений (1) есть особые решения $\rho = x_1\sigma$ и $\rho = x_2\sigma$, исследованные в (1). Кроме того, уравнения (1) имеют особое решение $\sigma = 0$.

Рассмотрим теперь случай $(\beta) \frac{\psi_2}{\psi_1} \frac{\rho^2}{\sigma} \gg 1$, когда в (2) можно пренебречь первым членом по сравнению со вторым. В этом случае в (3) можно пренебречь всеми членами по сравнению с третьим.

Решения (1) запишутся тогда в виде (существенно здесь, что $\varphi_3 < 0$):

$$\rho = \frac{h}{1 - h\varphi_3 z}, \quad (8)$$

$$\sigma = g^2 e^{\frac{\psi_2(\rho-h)}{\varphi_3}} = g^2 e^{\frac{\psi_2 h^2 z}{1 - h\varphi_3 z}}. \quad (9)$$

Промежуточный случай, когда второй и первый члены в (2) одного порядка, как показывают подробные вычисления, несущественен для дальнейшего анализа. В области, соответствующей этому случаю, происходит сращивание интегральных кривых (6) и (9). Поэтому в (α) и (β) можно заменить знак $\gg$ на $>$ без изменения результатов. Измененные таким образом (α) и (β) назовем ослабленными.

4. Нас интересует вопрос о том, в какой области фазовой плоскости перемещается точка (ρ, σ) при изменении z от 0 до ∞^* . Если точка (ρ, σ) остается при этом в конечной области около начала координат, $\rho, \sigma \ll 1$, то при любых импульсах применима теория слабой связи (А). Если же точка (ρ, σ) не остается вблизи начала координат, то при достаточно больших импульсах теория слабой связи перестает быть применимой (В). Ниже показано, что в действительности всегда имеет место вторая возможность (В).

5. Разобьем теперь участок фазовой плоскости вблизи начала координат на 3 области: $x_2 > \frac{\rho}{\sigma} > x_1$ (I); $\frac{\rho}{\sigma} < x_2$ (II); $x_1 > \frac{\rho}{\sigma}$ (III). Области (II) и (III) разобьем в свою очередь каждую на 2 подобласти: (II₁) и (III₁), где справедливо ослабленное (α), и (II₂) и (III₂), где справедливо ослабленное (β).

Рассмотрим вначале интегральные кривые в областях (I) и (II). Пусть вначале исходная точка (g^2, h) лежит в подобласти (II₂). Тогда из (8) и (9) с учетом $h > 0$ следует, что при увеличении z от 0 при некотором z вместо ослабленного (β) станет выполняться ослабленное (α). Выберем теперь исходную точку (g^2, h) в области (I) или (II). Тогда из (5) — (7) следует, что если $\frac{h}{g^2} - x_1 > 0$, то и $\frac{\rho}{\sigma} > x_1$, и что при этом

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\rho}{\sigma} = x_2, \quad (10)$$

т. е. задача сводится к рассмотренной в (1). Из (5) видно, что в этом случае осуществляется возможность (В).

Рассмотрим далее интегральные кривые в области (III). Пусть вначале исходная точка (g^2, h) лежит в подобласти (III₁). Из (5) — (7) при условии $0 > x_1 > \frac{h}{g^2}$ следует, что при увеличении z от 0 при некотором z вместо ослабленного (α) станет выполняться ослабленное (β). Выберем теперь исходную точку (g^2, h) в подобласти (III₂). Тогда из (8) и (9) с учетом $h < 0$ следует, что если (β) верно для h^2/g^2 , то (β) верно и для ρ^2/σ . Из (8) видно, что и в этом случае осуществляется возможность (В).

Из предыдущего видно, что особое решение (1) $\rho = x_1\sigma$ неустойчиво, а $\rho = x_2\sigma$ — устойчиво.

* Так как мы использовали условие $|p^2| \gg m^2$, область $z < 0$ не рассматривается.

В случае особого решения (1) $\tau = 0$, соответствующего нелинейной мезонной теории с нелинейностью в лагранжиане $L = \frac{1}{4} h \varphi^4$ при $h > 0$ осуществляется возможность (А). Однако из предшествующего анализа видно, что это решение при $h > 0$ неустойчиво, ибо при учете сколь угодно малого мезон-нуклонного взаимодействия при больших импульсах совершается выход на асимптоту $\rho = x_2 \sigma$, где справедливы результаты (1).

6. Из предыдущего видно, что для достаточно больших импульсов (однако еще в условиях применимости теории возмущений) асимптотика функций Грина существенно зависит от знака выражения $h - g^2 x_1$.

Если $h - g^2 x_1 \geq 0$, из (4) получается асимптотика функций Грина*

$$\begin{aligned} s(z, g^2, h) &= (1 - \psi_1 g^2 z)^{\alpha_s}, \quad \Gamma(z, g^2, h) = (1 - \psi_1 g^2 z)^{\alpha_\Gamma}, \\ d(z, g^2, h) &= (1 - \psi_1 g^2 z)^{\alpha_d}, \quad \square(z, g^2, h) = (1 - \psi_1 g^2 z)^{\alpha_\square}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\alpha_s, \alpha_\Gamma, \alpha_d, \alpha_\square$ — численные коэффициенты из табл. 1.

Таблица 1

Теория	$(\frac{1}{2}\pi)^2 \psi_1$	$(\frac{1}{2}\pi)^2 \psi_2$	$(\frac{1}{2}\pi)^2 \varphi_1$	$(\frac{1}{2}\pi)^2 \varphi_2$	$(\frac{1}{2}\pi)^2 \varphi_3$	α_s	α_d	α_Γ	$\alpha_\square$	ϵ_1	ϵ_2	ϵ
Нейтральная	$5/4$	$3/16$	1	1	$-9/2$	$-1/10$	$-2/5$	$-1/5$	$-1/5$	$-1/2$	$4/9$	$-17/5$
Симметричная заряженная	$5/4$	$5/16$	2	2	$-11/2$	$-3/10$	$-4/5$	$+1/5$	$+3/5$	$\frac{3 - \sqrt{713}}{44}$	$\frac{3 + \sqrt{713}}{44}$	$-\frac{\sqrt{713}}{5}$

Если же $h - g^2 x_1 < 0$, получается иная асимптотика функций Грина

$$\begin{aligned} s(z, g^2, h) &= 1; \quad \Gamma(z, g^2, h) = e^{\frac{\psi_2 h^2 z}{1 - h \varphi_3 z}}, \\ d(z, g^2, h) &= 1; \quad \square(z, g^2, h) = e^{-\frac{2\psi_2 h^2 z}{1 - h \varphi_3 z}}. \end{aligned} \quad (12)$$

В заключение выражаю глубокую благодарность Д. В. Ширкову, под руководством которого была проделана эта работа.

Примечание при корректуре. После представления этой работы к напечатанию мне стали известны работы (3). В этих работах тем же методом, что и в (2), получено выражение для четырехвершинного фактора $\square$ в двухзарядной теории. Такое выражение легко получается из (4) с использованием (5) и (6). Это выражение справедливо лишь в областях (I), (II₁) и (III₁) и неприменимо в областях (II₂) и (III₂). Поэтому для случая $h - g^2 x_1 < 0$ полученная в (3) асимптотика функции $\square$ неверна. Результат (3), таким образом, есть частный случай нашего. Кроме того в (3) использован результат вычисления собственной энергии мезона в h^2 -приближении, вдвое меньший истинного.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Ширков, ДАН, 105, № 5, 972 (1955). ² А. Д. Галанин, Б. Л. Иоффе, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ, 29, № 1, 51 (1955). ³ И. Т. Дятлов, К. А. Тер-Мартirosян, ЖЭТФ, 30, № 2, 416 (1956); И. Т. Дятлов, В. В. Судаков, К. А. Тер-Мартirosян, Тез. докл. на Всесоюз. конфер по физике частиц высоких энергий, М., 1956, стр. 225.

* Для нейтральной теории получено в (1), для симметричной заряженной теории (кроме $\square$) получено в (2).

В. П. ДЖЕЛЕПОВ и В. И. МОСКАЛЕВ

ПОЛНОЕ СЕЧЕНИЕ pd -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ЭНЕРГИЙ
390—650 МэВ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 8 V 1956)

В настоящей статье приводятся результаты измерений полного сечения взаимодействия протонов с дейтронами при энергиях 390—650 Мэв, полученные в опытах, проведенных на синхроциклотроне Института ядерных проблем АН СССР. Указанные сечения были найдены путем измерений ослабления коллимированного пучка протонов образцами из обычной и тяжелой воды в условиях «хорошей» геометрии. Общая схема опыта и методика измерений (рис. 1) аналогичны применявшимся в работе (1), в которой измерялись полные сечения рр-взаимодействия в интервале энергий 410—660 Мэв.

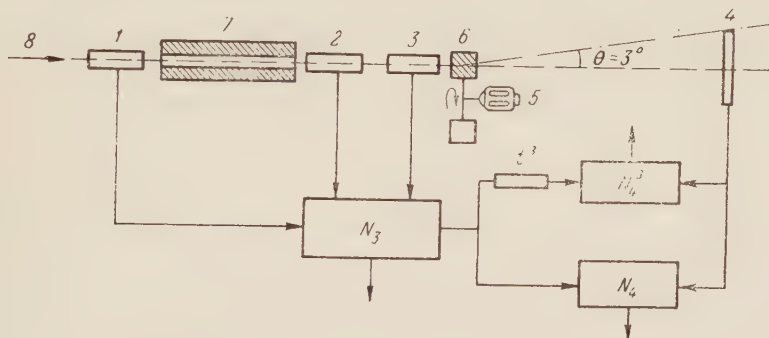


Рис. 1. Схема опыта. 1, 2 и 3 — телескоп из трех пропорциональных счетчиков; 4 — жидкостный сцинтилляционный счетчик диаметром 10 см; 5 — устройство для автоматической смены рассеивателей; 6 — контейнеры, содержащие тяжелую и обычную воду; 7 — латунный коллиматор с внутренним диаметром 10 мм; 8 — пучок протонов; N_3 , N_4 и N_4^A — схемы тройных, четверных и задержанных четверных совпадений; t_3 — линия задержки 2,5 мксек.

Образцы обычной и тяжелой воды, использованные в эксперименте, были заключены в контейнеры, представлявшие собой тонкостенные (1 мм) полые цилиндры из органического стекла. Толщина контейнеров составляла 60 мм. Для учета рассеяния протонов стенками контейнера измерения проводились также и с пустым контейнером, идентичным первым двум. В этом случае, помимо рассеяния на стенках, измерялся эффект и от ряда других причин (рассеяние в торце счетчика 3, в воздухе и т. п.), влияющих на «эффективность» детектора ослабленного пучка — сцинтилляционного счетчика 4. Эта «эффективность» была обычно не ниже 98%. Все три контейнера (H_2O , D_2O и пустой) при помощи автоматического устройства поочередно устанавливались в рабочее положение. Управление автоматическим устройством осуществлялось дистанционно с измерительного пульта, что позволяло быстро производить смену рассеивателей без выключения ускорителя. Принятый порядок измерений позволил свести до минимума возможное

влияние дрейфа электронной аппаратуры, так как длительность отдельного измерения не превышала обычно 10 мин., а при обработке результатов использовались лишь отношения ослаблений образцами H_2O и D_2O к измеренным непосредственно вслед за ними ослаблениям пустым контейнером.

Сцинтилляционный счетчик 4 был установлен на таком расстоянии от центра рассеивателя, что регистрировал все протоны, отклонившиеся от своего первоначального направления на угол, не превышающий 3° . В такой геометрии кулоновское рассеяние протонов образцами H_2O и D_2O практически не сказывалось на величине измеряемого ослабления.

Одновременно со счетом тройных и четверных совпадений (N_3 и N_4) при измерении с образцами, N_3^0 и N_4^0 — при измерении с пустым контейнером отдельной схемой измерялось число задержанных четверных совпадений N_4^3 , которое в условиях нашего эксперимента не превышало 2% от числа тройных совпадений. Число случайных четверных совпадений для каждого измерения с образцами H_2O и D_2O оценивалось по формуле

$$N_4^{сл} = \left(1 - \frac{N_3^0 N_4}{N_4^0 N_3}\right) N_4^3. \quad (1)$$

Оно не превышало 0,2%, так как в наших опытах $N_3 = N_3^0$ и $N_4/N_4^0 \approx 0,9$. Случайные тройные совпадения в телескопе не влияли на величину измеряемого ослабления, так как интенсивность пучка, а следовательно, и число этих случайных совпадений во время проведения опыта оставались примерно постоянными.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

В колонке 1 табл. 1 приведены энергии протонов в центральном рассеивателе. Суммарный разброс в энергии, учитывающий разброс энергии падающего на рассеиватель пучка, неточность в определении его энергии и ионизационные потери в рассеивателе, составляют ± 15 Мэв при $E_p = 390$ Мэв и ± 8 Мэв при $E_p = 650$ Мэв.

В колонке 2 приведены измеренные разности сечений дейтрона и протонов

$\sigma_{p(d-p)} = \frac{1}{2} [\sigma(D_2O) - \sigma(H_2O)]$. Указанные ошибки являются средними квадратичными погрешностями большой серии измерений. Отклонения отдельных измерений в серии не превышали отклонений, ожидаемых на основании только статистических соображений. Поправки к сечениям $\sigma_{p(d-p)}$, связанные с детектированием сцинтилляционным счетчиком 4 заряженных частиц, вылетающих из рассеивателя под углами меньше 3° , пренебрежимо малы.

Как показывают наши измерения, сечение $\sigma_{p(d-p)}$ в интервале энергии 390—650 Мэв остается в пределах ошибок опыта постоянным, что согласуется с предварительными данными Шапиро, Чена и Ливита (3). Сечение $\sigma_{p(d-p)}$ при энергии 390 Мэв практически совпадает с величиной $\sigma_{p(d-p)} = (31,6 \pm 2) \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$, полученной при энергии протонов 408 Мэв (4).

Полные сечения pp -взаимодействия приведены в колонке 3, причем для определения их величины использовались полные сечения pp -взаимодействия, полученные нами совместно с С. В. Медведь (1). При изменении энергии протонов от 390 до 650 Мэв σ_{pp} возрастает примерно на 25%. Это возрастание связано, очевидно, с увеличением сечений мезонообразования в элементарных нуклон-нуклонных соударениях. Сопоставление наших результа-

Таблица 1

E_p (Мэв)	$\sigma_p(d-p)$	σ_{pd}	$(\sigma_{pp} + \sigma_{np})^* - \sigma_{pd}$
	в 10^{-27} см^2		
390	$32,0 \pm 1,5$	$58,9 \pm 1,6$	$2,0 \pm 2,5$
490	$31,8 \pm 2,9$	$61,1 \pm 3,0$	$3,2 \pm 3,5$
580	$30,7 \pm 2,2$	$66,3 \pm 2,3$	$5,3 \pm 3,0$
620	$31,1 \pm 3,0$	$69,7 \pm 3,1$	$5,9 \pm 5,0$
650	$31,7 \pm 1,8$	$72,3 \pm 1,9$	$5,3 \pm 4,4$

* Данные работ (1) и (2); при энергии 650 Мэв была использована величина $\sigma_{pp} = (37 \pm 4) \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$.

тов с полными сечениями pd -взаимодействия ⁽²⁾ свидетельствует в пользу гипотезы зарядовой симметрии ядерных сил при высоких энергиях.

В колонке 4 приведена разность между суммой пслных сечений для свободных pp - и pr -соударений и полным сечением pd -взаимодействия. Можно видеть, что при энергии протонов 580—650 Мэв между суммой сечений для свободных нуклонов и сечением дейтрона существует разниа, несколько выходящая за пределы экспериментальных ошибок и составляющая примерно 8% от сечения дейтрона. Более четко эта разниа была обнаружена при энергии 1400 Мэв ^(5,6), где разности $(\sigma_{pp} + \sigma_{pp}) - \sigma_{pd}$ и $(\sigma_{pp} + \sigma_{pr}) - \sigma_{nd}$ равны, соответственно, $9 \cdot 10^{-27}$ и $6 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$ (с ошибкой примерно $\pm 2 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$) и составляют также около 10% от полных сечений σ_{nd} и σ_{nd} . Аналогичный эффект наблюдался и при взаимодействии π -мезонов с нуклонами и дейтронами при энергиях 200 Мэв ⁽⁷⁾, 170 Мэв ⁽⁸⁾, 800 Мэв ⁽⁹⁾ и 1 Бэв ⁽¹⁰⁾. С другой стороны, как результаты наших экспериментов при энергиях порядка 400—500 Мэв, так и данные ряда других работ ^(2, 4, 11) показывают, что разниа между полным сечением дейтрона и суммой сечений взаимодействий для свободных нуклонов не выходит за пределы экспериментальных ошибок.

Можно указать несколько причин, которые, играя более или менее существенную роль, могут приводить к наблюдаемому уменьшению сечения дейтрона. Такими причинами, повидимому, могут быть «экранирование» одного нуклона, входящего в состав дейтрона, другим, интерференционные эффекты, запрещение принципом Паули некоторых конечных состояний нуклонов, одновременное взаимодействие всех трех частиц, участвующих в столкновении. Попытка количественно рассчитать этот эффект на основании учета «экранирования» одного нуклона другим сделана в работе ⁽⁶⁾. Расчет производился методами дифракционной теории, которая обычно применяется для расчета явлений рассеяния при наличии сильного поглощения. Для полного сечения дейтрона была получена формула

$$\sigma_d = \sigma_1 + \sigma_2 - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{4\pi} \left(\frac{1}{r^2} \right)_d, \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 — сечения для свободных нуклонов, $r_d = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}$ — радиус дейтрона в триплетном состоянии. Третий член в этой формуле, учитывающий «экранирование», равен для энергии 1,4 Бэв $6 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$. Поскольку при энергиях 600—650 Мэв сечения мезонообразования в нуклон-нуклонных соударениях составляют значительную часть от полных сечений (30—40%), формулу (2) можно применить и для этих энергий, и тогда для члена, учитывающего «экранирование», получим величину $4 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$. Таким образом, в пределах положенных в основу расчета допущений и сравнительно больших ошибок опыта получено удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными, что может указывать на справедливость предложенного в ⁽⁶⁾ объяснения отступления от аддитивности нуклонных сечений в дейтроне.

Мы благодарны С. В. Медведь за помощь в проведении измерений.

Институт ядерных проблем
Академии наук СССР

Поступило
4 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Желепов, В. И. Москалев, С. В. Медведь, ДАН, **104**, 380 (1955).
- ² В. П. Желепов, В. И. Сатаров, Б. М. Головин, ДАН, **104**, 717 (1955).
- ³ C. P. Leavitt, Proc. of the Fifth Annual Rochester Conference, 1955.
- ⁴ J. Marshall, L. Marshall, V. A. Nedzel, Phys. Rev., **91**, 767 (1953).
- ⁵ T. Coor, D. A. Hill et al., Phys. Rev., **98**, 1369 (1955).
- ⁶ R. J. Glauber, Phys. Rev., **100**, 242 (1955).
- ⁷ А. Е. Игнатенко, А. И. Мухин, Е. Б. Озеров, Б. М. Понтекорво, ДАН, **103**, 209 (1955); ЖЭТФ, **30**, 7 (1956).
- ⁸ J. Ashkin, J. P. Blaser et al., Phys. Rev., **96**, 1104 (1954).
- ⁹ O. Piccioni, цит. по ⁽⁶⁾.
- ¹⁰ R. L. Cool, L. Madansky, O. Piccioni, Phys. Rev., **93**, 637 (1954).
- ¹¹ V. A. Nedzel, Phys. Rev., **94**, 174 (1954).

Ф. А. КОРОЛЕВ, В. С. МАРКОВ, Е. М. АКИМОВ и О. Ф. КУЛИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СИНХРОТРОНЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 25 IV 1956)

Целью настоящей работы была экспериментальная проверка выводов из теории «светящегося» электрона, изложенных в работе Д. Д. Иваненко и А. А. Соколова ⁽¹⁾. Работа проводилась в течение 1955 г. на электронном синхротроне лаборатории В. И. Векслера.

Первые расчеты, относящиеся к изучению электрона, равномерно движущегося по окружности, были сделаны Шоттом ⁽²⁾ и относились к моделям атома, которые были оставлены с появлением теории Бора. Д. Д. Иваненко и И. Я. Померанчук ⁽³⁾ впервые показали, что электроны, движущиеся по круговым орбитам в циклических ускорителях, будут излучать и тем самым ограничивать максимальную энергию, достижимую в бетатроне. Л. Арцимович и И. Померанчук ⁽⁴⁾, Шифф ⁽⁵⁾ и др. развили далее теорию излучения электронов в циклических ускорителях. В работах ^(1, 6-11) было дано завершение классической теории и развита квантовая теория «светящегося» электрона.

Экспериментально это излучение было обнаружено Блюнттом ⁽¹²⁾, а также в работах Поллака и сотрудников ^(13, 14). В работах ^(14, 15) исследовался спектральный состав излучения, а также изменение интенсивности свечения по циклу ускорения. Поляризационным эффектам и угловому распределению не было посвящено специальных работ. Лишь в работах ^(13, 14) имеется указание на качественное наблюдение линейной поляризации. Авторы заметили лишь одну компоненту поляризации и не обнаружили существования другой компоненты, электрический вектор которой параллелен магнитному полю.

Так как угловое распределение интенсивности и поляризация излучения являются фундаментальными выводами из теоретической работы ⁽¹⁾, то экспериментальное исследование их представляет весьма большой интерес. С этой целью нами была собрана оптическая установка, позволявшая изучать угловое распределение излучения электронов в синхротроне как для компоненты поляризации, имеющей электрический вектор, параллельный плоскости орбиты (σ -компонента), так и для компоненты, электрический вектор которой перпендикулярен электрическому вектору первой компоненты (π -компонента). Для этой цели в установке имелись соответствующие поляризационные устройства. Излучение регистрировалось фотографическим методом и снимки обрабатывались при помощи методов фотографической фотометрии. Излучение из камеры синхротрона выпускалось через специальное окно. Работа производилась в видимой области спектра с выделением отдельных участков интерференционными светофильтрами с шириной полосы пропускания порядка 100 Å.

Было получено большое число фотографий углового распределения интенсивности излучения для различных компонент поляризации при ускорении электронов до различных энергий. На рис. 1 слева представлена фотогра-

К статье Ф. А. Королева, В. С. Макарова,
Е. М. Акимова и О. Ф. Куликова, стр. 542

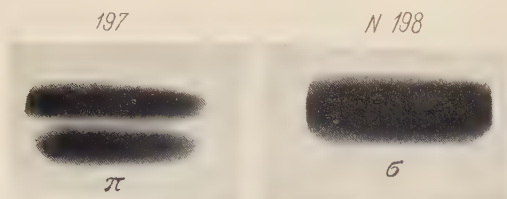


Рис. 1. Фотография π - и σ -компонент поляризации излучения электрона

К статье И. Н. Аникина, стр. 645

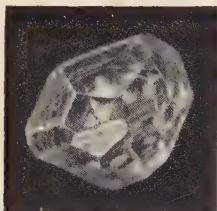


Рис. 2. Кристалл CaWO_4 , выращенный из расплава $\text{LiCl} - \text{CaWO}_4$. $3 \times$

К статье Н. Н. Синельникова, стр. 651

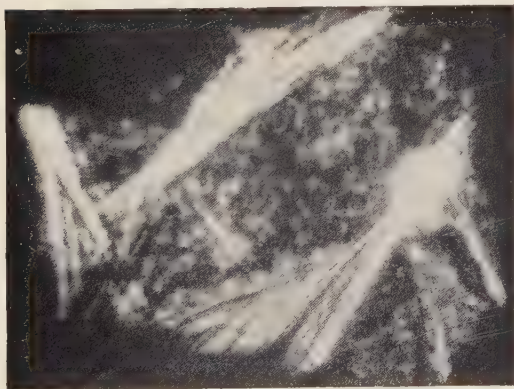


Рис. 4. Микрофотография. Николи скрещенные. $64 \times$. Видно прорастание зерна кристобалита тридимитом по некоторым плоскостям, пронизывающим зерно

ия π -компоненты излучения, справа — то же для σ -компоненты. Цифры над снимками обозначают порядковый номер снимка из числа сделанных в работе. На рис. 2 приведены микрофотограммы тех же снимков. На рис. 3 изображены графики распределения интенсивности для π - и σ -компонент. Длина волны λ 4080 Å означает максимум полосы пропускания интерферен-

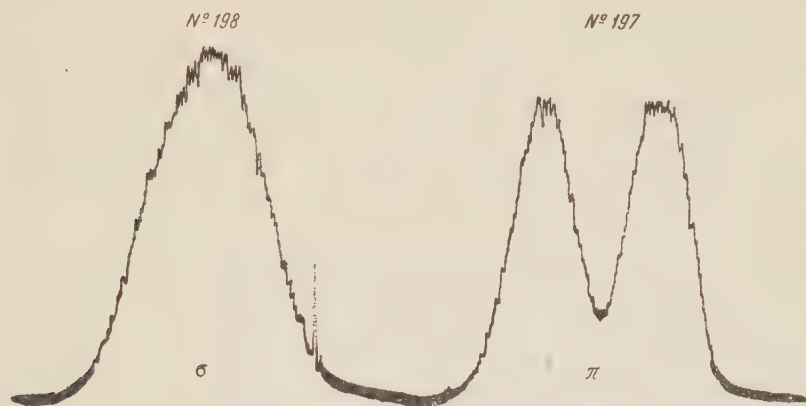


Рис. 2. Микрофотограммы снимков излучения электронов, изображенных на рис. 1

ционного светофильтра. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — теоретическим. Теоретические кривые были построены на основе работы (1) для энергии 250 Мэв и длины волны λ 4000 Å. Экспериментальные кривые строились по результатам фотометрирования снимков.

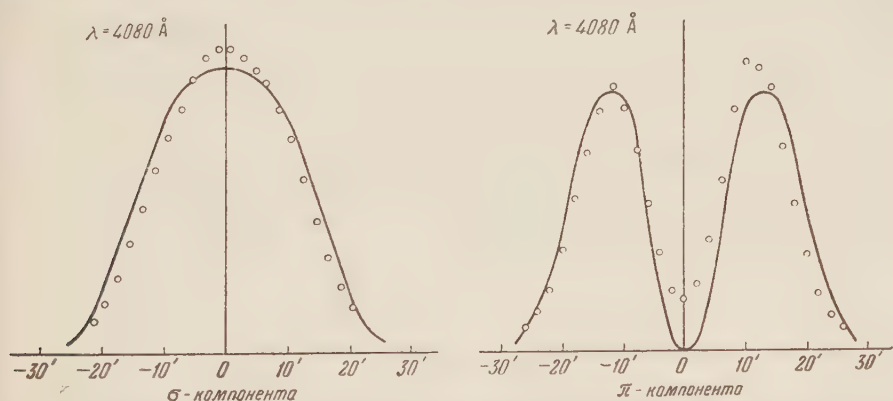


Рис. 3. Угловое распределение интенсивности излучения электронов для π - и σ -компонент поляризации

полученных в результате суммирования излучения по всему циклу ускорения. Учитывая слабую зависимость углового распределения интенсивности излучения от энергии ускоряемых электронов при энергиях >100 Мэв, когда в основном происходит все излучение, можно сравнивать экспериментально полученные результаты с теоретическими расчетами, приведенными выше.

Из рис. 3 видно весьма удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических результатов. Отличие от нуля интенсивности между максимумами π -компоненты может быть отнесено за счет бетатронных колебаний и неточностей установки оптической системы.

Из сравнения экспозиций, необходимых для получения одинаковых почернений на фотопластинке, вытекает, что π -компонента по интенсивности в несколько раз слабее σ -компоненты, что находится в согласии с теорией.

Снимки излучения, полученные при ускорении электронов до различных энергий, показали слабую зависимость углового распределения интенсивности от энергии электронов, предсказанную теорией.

Было также качественно обнаружено наличие эллиптической поляризации, однако детально этот вопрос не исследовался. В настоящее время проводится работа по более тщательному исследованию указанных выше эффектов в широком диапазоне спектра.

Авторы выражают свою глубокую благодарность проф. Д. Д. Иваненко за инициативу в постановке исследования и помощь при проведении работ проф. А. А. Соколову и ассистенту И. М. Тернову за сообщение теоретических результатов и помощь при сравнении эксперимента с теорией.

Авторы также благодарят чл.-корр. АН СССР В. И. Векслера и проф. А. П. Черенкова за предоставление возможности провести эту работу и за содействие при ее выполнении.

Примечание при корректуре. Поляризационным эффектам излучения электронов в синхротроне посвящена также статья А. А. Соколова и И. М. Тернова (¹⁶).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, Классическая теория поля, 1944.
² G. Schott, Electromagnetic Radiation, Cambridge, 1912. ³ Д. Д. Иваненко, И. Я. Померанчук, ДАН, **44**, 315 (1944). ⁴ Л. Арцимович, И. Померанчук, ЖЭТФ, **16**, 379 (1946). ⁵ R. J. Schiff, Rev. Sci. Instr., **17**, 6 (1946). ⁶ Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, ДАН, **59**, 1551 (1948). ⁷ А. А. Соколов, Н. Клепиков, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **23**, 632 (1952). ⁸ А. А. Соколов, Н. Клепиков, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **25**, 249 (1953). ⁹ А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **25**, 698 (1953). ¹⁰ А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **28**, 431 (1955). ¹¹ А. А. Соколов, А. Н. Матвеев, И. М. Тернов, ДАН, **106**, 65 (1955). ¹² T. Blewett, Phys. Rev., **69**, 87 (1946). ¹³ F. R. Elder, A. M. Grewitsch, R. V. Langmuir, Phys. Rev., **71**, 899 (1947). ¹⁴ F. R. Elder, R. V. Langmuir, H. C. Pollack, Phys. Rev., **74**, 52 (1948). ¹⁵ P. L. Hartman, P. H. Tombulian, Phys. Rev., **87**, 233 (1952); **91**, 1577 (1953). ¹⁶ А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **31**, № 3 (1956).

Ю. М. ЛОМСАДЗЕ

О ПОТЕНЦИАЛЕ ПАРНЫХ ТЕОРИЙ ЯДЕРНЫХ СИЛ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 12 IV 1955)

Как известно ⁽¹⁻³⁾, в парной теории взаимодействия двух (квантованных) спинорных полей: нуклонного и мезонного, потенциал взаимодействия двух нуклонов, рассчитанный в нерелятивистском приближении для этих нуклонов и с пренебрежением их отдачей, в первом исчезающем (втором по константе связи полей) порядке метода возмущений имеет в нуле сингулярность вида $1/r^5$ (r — трехмерное расстояние между нуклонами) *. Как также достаточно хорошо известно, такая сильная сингулярность потенциала — более сильная, чем $1/r^2$, — теоретически приводит к отрицанию возможности существования связанных стационарных состояний системы двух нуклонов, что находится в явном противоречии, например, с фактом существования дейтрона.

Возникает вопрос, не сможет ли изменить эту неудовлетворительную ситуацию последовательно релятивистское рассмотрение нуклонов, а также учет их отдачи. Известно, например ⁽⁴⁾, что учет релятивизма электронов понижает сингулярность электромагнитного потенциала в высших порядках до $1/r$ (с точностью до логарифмического множителя), в то время как при нерелятивистском рассмотрении электронов потенциал, например, четвертого по заряду e порядка получается с неприемлемой сингулярностью вида $1/r^3$.

Ответ на поставленный вопрос и составляет цель представляемой работы — цель, для достижения которой нам предстояло решить в требовавшейся мере новую для парной теории проблему устранения бесконечностей, проявляющихся, в отличие от обычных, непарных теорий, уже в первом исчезающем порядке.

Для конкретности рассмотрим случай псевдоскалярной связи:

$$\mathcal{H}_g(x) = g \bar{\Psi}(x) \gamma_5 \Psi(x) \cdot \bar{\psi}(x) \gamma_5 \psi(x), \quad (1)$$

где $\Psi(x)$ и $\psi(x)$ — операторы нуклонного и мезонного ** (спинорных) полей, соответственно; $\bar{\Psi}(x) \equiv \bar{\Psi}^{cl}(x) \gamma_4$ и значок H обозначает эрмитово-сопряженный оператор.

Характер сингулярности в нуле потенциала взаимодействия двух нуклонов проще всего ⁽⁴⁾ выявить при помощи исследования асимптотического поведения при больших импульсах S -матрицы рассеяния этих нуклонов, при расчете которой (по методу возмущений) мы используем очевидное обобщение на парную теорию метода диаграмм Фейнмана — Дайсона.

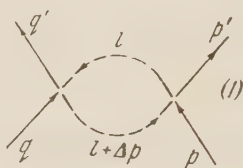
В парной теории вида (1), в отличие от обычных, непарных теорий, к каждой точке диаграммы будут примыкать уже не три, а четыре линии: две нуклонные (сплошные) — одна входящая, другая выходящая, и две мезонные (пунктирные) — также одна входящая и другая выходящая.

* Если в части гамильтониана взаимодействия нет производных от операторов полей, что будет предполагаться и в дальнейшем, в противном случае сингулярность получается еще более сильной.

** Например, μ -мезонного.

Каждую точку диаграммы парной теории удобнее рассматривать как расщепленную на две, одна из которых принадлежит последовательности нуклонных линий (и ей в S -матрице приводится в соответствие оператор $V \bar{g} \gamma_5$) и другая — последовательности мезонных линий (ей приводится в соответствие оператор $V \bar{g} \gamma_5$). Остальные правила расчета S -матрицы переносятся в парную теорию безо всяких изменений.

Процессу рассеяния двух нуклонов в первом исчезающем (втором по g) порядке соответствует единственная, с точностью до «обменной» диаграмма (I)



($\Delta p \equiv \Delta p_\mu \equiv p'_\mu - p_\mu$, $p^2 = q^2 = p'^2 = -m^2$, m — масса покоя нуклона) элемент S -матрицы которой известным путем ⁽⁴⁾ приводится к «релятивистски ковариантному» виду (в «естественных» единицах):

$$S_g(\Delta p^2) = g^2 A \tilde{S}_g(\Delta p^2),$$

$$A \equiv \bar{\Psi}_{p'} \gamma_5 \Psi_p \cdot \bar{\Psi}_{q'} \gamma_5 \Psi_q \cdot \delta(p'_\mu - p_\mu + q'_\mu - q_\mu),$$

$$\tilde{S}_g(\Delta p^2) \equiv 4 \int_0^1 dx \int d^4 l \frac{-l^2 + \Delta p^2 \alpha - \mu^2}{(l^2 + \Delta p^2 \alpha + \mu^2)^2},$$

$$\alpha \equiv x(1-x), \quad \mu^2 \equiv \mu^2 - i\varepsilon,$$
(2)

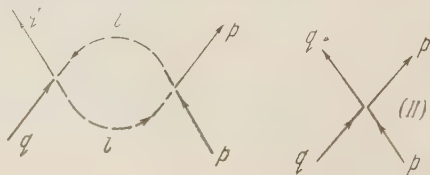
где Ψ_p , Ψ_q — амплитуды плоских волн с обозначенными импульсами; μ — масса покоя мезона; $\varepsilon > 0$ после интегрирования стремится к нулю.

С целью избежать возможной неоднозначности в получении конечных результатов мы здесь и в дальнейшем примем в качестве правила обязательное предварительное приведение всех исходных, вообще говоря расходящихся l -интегралов к «релятивистски ковариантному» виду. Под последним мы понимаем такой вид l -интегралов, когда подынтегральная функция зависит от $l \equiv l_\mu$ только через l_μ^2 . Возможность приведения интегралов к такому виду следует из общих соображений релятивистской ковариантности.

Можно обнаружить, что выражение $\tilde{S}_g(\Delta p^2)$ в (2), расходящееся квадратично при больших l , содержит (бесконечную) часть, которую можно (и, в соответствии с общей идеей перенормировок, нужно) включить в константу $\times$ «контактного» члена вида $\times [\bar{\Psi}(x) \gamma_5 \Psi(x)]^2$. С этой целью в гамильтониан вводится дополнительный член

$$\mathcal{H}'_g(x) = \mathcal{H}_g(x) + \delta\kappa [\bar{\Psi}(x) \gamma_5 \Psi(x)]^2,$$
(3)

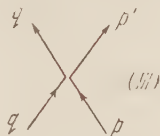
в котором константа $\delta\kappa$ находится, как обычно, из условия обращения в нуль S -матрицы «собственно-энергетического» процесса, в данном случае для двух нуклонов. В первом исчезающем по g и $\delta\kappa$ порядке такому процессу соответствуют две диаграммы (II):



Получается:

$$\delta k = -\frac{g^2}{(2\pi)^4} \tilde{S}_g(\Delta p^2 = 0) + O(g^4). \quad (4)$$

Если теперь оперировать с гамильтонианом не в форме (1), а в форме (3), то для интересующего нас процесса рассеяния двух нуклонов во втором по g порядку к диаграмме (I) добавится еще диаграмма (III):



Сумма элементов S -матрицы, соответствующих диаграммам (I) и (III):

$$\begin{aligned} S'_g(\Delta p^2) &= g^2 A \tilde{S}'_g(\Delta p^2), \quad \tilde{S}'_g(\Delta p^2) \equiv \tilde{S}_g(\Delta p^2) - \tilde{S}_g(\Delta p^2 = 0) = \\ &= 4\Delta p^2 \int_0^1 dx \alpha \int_0^1 d^4 l \frac{3l^2 + \Delta p^2 \alpha + 3\mu^2}{(l^2 + \mu^2)(l^2 + \Delta p^2 \alpha + \mu^2)}, \end{aligned} \quad (5)$$

расходится уже только логарифмически.

Но и эта последняя расходимость может быть включена в константу k «константного» же члена

$$k \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\mu} [\bar{\Psi}(x) \gamma_\mu \Psi(x)] \right\}^2 \quad (6)$$

несколько иного вида. Соображения, идентичные только что изложенным приводят к выражению

$$\delta k = -\frac{g^2}{(2\pi)^4} \lim_{\Delta p^2 \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}'_g(\Delta p^2)}{\Delta p^2} + O(g^4), \quad (7)$$

в результате чего член (6), в котором положено $k \rightarrow k + \delta k$, также внесет свой вклад в интересующую нас S -матрицу рассеяния двух нуклонов второго по g порядка, что и приведет ее к окончательному, уже конечному виду:

$$\begin{aligned} S''_g(\Delta p^2) &= g^2 A \tilde{S}''_g(\Delta p^2), \\ \tilde{S}''_g(\Delta p^2) &\equiv \tilde{S}'_g(\Delta p^2) - \Delta p^2 \lim_{\Delta p^2 \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}'_g(\Delta p^2)}{\Delta p^2} = \\ &= -12\pi^2 i \Delta p^4 \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^y dz \alpha^2 z^2 \left[\frac{5}{\lambda} + \frac{3\Delta p^2 \alpha + 10\mu^2}{3\lambda^2} + \frac{(\Delta p^2 \alpha + \mu^2)\mu^2}{3\lambda^3} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\lambda \equiv \Delta p^2 \alpha (1 - z) + \mu^2.$$

Для нашей цели производить дальнейшие вкладки с (8) нет надобности.

Следует подчеркнуть, что результат (8) можно было, пожалуй, проще получить применением к (2) двух «регуляризаций» Паули и Вилларса (5):

$$\sum_i C_i = 0, \quad \sum_i C_i p_i^2 = 0, \quad (9)$$

но именно возможность сведения используемого нами «вычитательного» метода к перенормировкам свидетельствует о внутренней его непротиворечивости.

Непосредственно из (8) легко найти, что $\tilde{S}''_g(\Delta p^2)$ при $\Delta p^2 \rightarrow \infty$ ведет себя как $\Delta p^2 \ln \Delta p^2$; это означает, что соответствующий потенциал имеет в нуле

сингулярность вида $\ln r/r^5$, т. е. сингулярность даже несколько более сильную, чем получалось раньше.

Мы ограничили наше рассмотрение парной теории лишь псевдоскалярной связью. Однако и рассмотрение других возможных видов связи полей (скалярной, векторной, псевдовекторной и тензорной), так же как и рассмотрение дополнительных вариантов парной теории, предложенных в работе (3), приводит к тому же результату.

Таким образом, учет релятивизма и отдачи нуклонов не устраняет неудовлетворительности парной теории взаимодействия спинорных полей.

Представляется также не лишенным смысла — особенно в связи с интересом, проявляемым в последнее время к теориям с так называемым «нелинейным взаимодействием» — выявить характер сингулярности потенциала и в других видах парной теории, например, для конкретности, в парной теории взаимодействия спинорного нуклонного поля $\Psi^c(x)$ со скалярным (или псевдоскалярным) мезонным $\varphi(x)$:

$$\mathcal{H}_f(x) = f\bar{\Psi}^c(x)\Psi^c(x)\varphi^H(x)\varphi(x). \quad (10)$$

Расчеты, проведенные аналогичным путем*, приводят к выражению для элемента S -матрицы рассеяния двух нуклонов:

$$S_f''(\Delta p^2) = f^2 A \tilde{S}_f''(\Delta p^2),$$

$$\tilde{S}_f''(\Delta p^2) = \frac{\pi i \Delta p^4}{\mu^2} \int_0^1 dx \frac{(x^2 - \alpha)\alpha}{\Delta p^2 \alpha + \mu^2}, \quad (11)$$

которое, как легко видеть, при $\Delta p^2 \rightarrow \infty$ ведет себя как Δp^2 , что соответствует потенциалу с неприемлемой сингулярностью в нуле вида $1/r^5$.

Резюмируя сказанное, можно сделать вывод, что если современная теория адекватно описывает действительность и на очень малых расстояниях, то либо константы типа g и f для связи нуклонного поля с мезонным должны считаться точно равными нулю, либо, если они не равны нулю, возникающее противоречие между теорией и действительностью должно быть отнесено на счет неудовлетворительности обычного метода возмущений.

Отметим в заключение, что все сказанное касается лишь первого неисчисляющего порядка метода возмущений. Решение же вопроса о сингулярности потенциала в высших порядках парных теорий сталкивается с известной трудностью, обусловленной «неперенормируемостью» парных теорий. Обсуждение этой проблемы мы вынуждены, однако, вынести за рамки этой статьи.

Ужгородский
государственный университет

Поступило
27 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Тамм, Д. Иваненко, *Nature*, **133**, 981 (1934). ² R. Marshak, *Phys. Rev.*, **57**, 1101 (1940). ³ Ю. Ломсадзе, М. Марков, *ЖЭТФ*, **19**, 178 (1949). ⁴ Ю. Ломсадзе, К электромагнитному взаимодействию двух электронов в высших приближениях теории возмущений, Диссертация, ФИАН, М., 1954; *ЖЭТФ*, **30**, 707 (1956). ⁵ В. Паули, Ф. Вилларс, *Сборн. Сдвиг уровней атомных электронов*, ИЛ, 1950.

* Заметим здесь, что в теории (10) интересующая нас S -матрица, в отличие от теории (1), оказывается конечной уже после перенормировки константы k . Однако, в соответствии с общей идеей, проводить перенормировку константы k тем не менее также необходимо. Такая перенормировка сводится к вычитанию из S -матрицы определенной конечной части, что значительно меняет ее асимптотику при $\Delta p^2 \rightarrow \infty$.

Ф. Ш. ШИФРИН

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ И ДЛИНЫ МОЛЕКУЛ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРИДОВ*

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 V 1956)

1. Метод Для гомологичных молекул** было ранее ⁽¹⁾ установлено правило: оптические электронные термы T_k приблизительно обратно пропорциональны длинам молекул l : $T_k l = C_k = \text{const}$. Здесь предлагается метод изучения T_k двухатомных (вероятно, и многоатомных ⁽¹⁾) молекул — взаимное согласование совокупности электронных термов гомологичных молекул посредством упомянутого правила.

Поясним этот метод примером, табл. 1. Из нее видно, что значения Tl разных молекул действительно группируются вблизи двух чисел: 45000 и 60000. Термам с близкими Tl приписываем ⁽¹⁾ один и тот же порядковый номер, символ. При $Tl \sim 45000$ примем $T = T_1$, символ $A'\Sigma^+$ ($A'\Sigma^+$ если атомы различны), при $Tl \sim 60000$ $T = T_2$ и $B'\Pi$, ($B'\Pi$). Тогда для терма 14663 Rb_2 , где $Tl = 60000$, получится номер 2, символ $B'\Pi$, вместо $A'\Pi$ в ⁽²⁾, т. е. выяснится, что он является не первым T_1 а вторым T_2 из возбужденных термов и, кроме того, что он нечетен (значок u). T_1 , отсутствующий в ⁽²⁾, имеет, очевидно, символ $A'\Sigma^+$, $T_1 l \sim 45000$. Отсюда, зная, что l для Rb_2 равняется 4,23 можно предсказать значение $T_1 \sim 10600$.

Метод прост и, видимо, эффективен. Он помогает систематизировать (устанавливать номер, символ) электронные термы (системы полос), выявлять существование ранее необнаруженных термов и предсказывать их приблизительные значения (или по известным T_k предсказывать l).

Найдя в будущем новый (исправив старый) терм для какой-нибудь молекулы, можно будет учитывая степень подобия, предсказать (исправить) этот терм для ее гомологов.

2. Щелочные металлы и их гидриды. Результаты разбора указанным методом совокупности экспериментальных T_k и l этих молекул сведены в табл. 2 (нулевой терм не пишем). При этом:

1) Было проверено и подтверждено дополнительными данными само правило — произведение $T_k l$ при $k=1, 2, \dots, 9$, в пределах столбца

Таблица 1

Молекула	Длина связи l	Термы ⁽²⁾		$T_k l$
		Символ	T_k	
Na_2	3,07	$A'\Sigma^+$	14680	45000
		$B'\Pi_u$	20319	62400
K_2	3,91	$A'\Sigma^+$	11684	45500
		$B'\Pi_u$	15378	60300
Rb_2	4,23	$A'\Pi$	24663	62000

* Предварительно доложено на VIII научной сессии Педагогического института им. Герцена 12 IV 1955 г.

** Гомологичными называют двухатомные молекулы, состоящие из атомов одной и той же подгруппы таблицы Менделеева. Термины, обозначения, единицы, ссылки на литературу те же, что в ⁽¹⁾. Имеются небольшие разночтения между различными источниками. Мы для определенности придерживались ⁽²⁾, где интересующие нас данные представлены наиболее полно.

Система электронных термов молекул щелочных металлов и их гидридов

Молекула	I	$A \quad \Sigma_u^+, \sigma_u^+$	$B \quad \Pi_u, \pi_u^+$	$C \quad \Pi$	$D \quad \Sigma_u^+, \sigma_u^+$	$E \quad \Sigma$	$F \quad \Pi_u, \pi_u^+$	$G \quad \Sigma$	$H \quad \Sigma$	$I \quad \Pi$	$J \quad \Sigma$
		T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}

1. Молекулы щелочных металлов

А. Молекулы из одинаковых атомов

Li ₂	2,67	14068	20437	(22800)	20559	R 20886	R 31375	R 31899	34800	35800	37600
Na ₂	3,07	14680	20319	(22800)	29342	R 31144	R 32241	R 33466	R 34685	R 45846	R 37613
K ₂	3,9	11684	15378	(17970)	22970	R 24485	24628	26493	27571	28091	29600
Rb ₂	4,23	10600 ¹	14663 ¹	(16500)	20835	22500	22777	24400	25300	26000	27300
Cs ₂	4,55	9900 ²	13044 ²	(15400) ^{1,3}	19756 ^{1,1}	21000 ^{1,2}	21500	22600	23500	24200	25400

Б. Молекулы из различных атомов

LiNa	2,87	15700	20900	24400	31300	(33200)	(34100)	(36000)	(37300)	(38300)	(40300)
LiK	3,29	13700	17579 ³	21300	27300	(29000)	(29700)	(31300)	(32500)	(33400)	(35100)
LiRb	3,45	13000	17550 ⁴	20300	26000	(27600)	(28400)	(29900)	(31000)	(31900)	(33500)
LiCs	3,61	12450	16477 ⁵	19400	24900	(26400)	(27100)	(28500)	(29600)	(30500)	(32000)
NaK	3,49	12140	16991	20091	25228	(27300)	(28000)	(29500)	(30700)	(31500)	(33100)
NaRb	3,61	12300	16422 ⁶	19200 ^{1,3}	24600	(26100)	(26800)	(28200)	(29300)	(30200)	(31600)
NaCs	3,81	11800	15750	18249	24270	(25000) ^{1,1}	(25700)	(27000)	(28100)	(28900)	(30400)
KRb	4,07	11050	14750	17200	22100	(23500)	(24000)	(25300)	(26300)	(27000)	(28400)
KCs	4,23	10600	14200	16500	21200	(22500)	(23100)	(24400)	(25300)	(26000)	(27300)
RbCs	4,39	10200	13747 ⁷	15950	20500	(21700)	(22300)	(23500)	(24400)	(25000)	(26300)

2. Молекулы гидридов щелочных металлов

LiH	1,59	26516	37700	(44000)	(56500)	(60000)	(61500)	(64800)	(67300)	(69200)	(72600)
NaH	1,89	22719	31707 ^{1,2}	(37000)	(47500)	(50500)	(51700)	(54500)	(56700)	(58200)	(61100)
KH	2,24	19550	26300 ^{1,3}	(30600)	(40100)	(42500)	(43700)	(46000)	(47800)	(49200)	(51600)
RbH	2,37	18006	25300	(29500)	(37900)	(40200)	(41300)	(43400)	(45200)	(46400)	(48700)
CsH	2,79	18009	24100	(28100)	(36000)	(38300)	(39300)	(41400)	(43100)	(44200)	(46400)
$\Delta T_k, \%$		127	56	10	40	27	41	26,5	25	27,5	
$\Delta(T_k/I)\%$		9	8	1	5	0,5	2,5	0,7	1	0,2	
$[T_k/I]$		45000	60000	70000	90000	95500	95000	103000	107000	110000	115000

Примечания:

1. Пример. Уточнение номеров, символов для T₂

№ сноски	1	2	3,4,5,7	6
В (2) принято	A'Π	A'Π?	A	A'Π
В табл. 2 принято	B'Π _u	B'Π _u	B'Π	B'Π

5,50)

2. Предсказанным термам, снабженным сносками 8—16, соответствуют следующие наблюдения: 8. Rb₂ T ~ 11500⁽³⁾; 9. Cs₂ T ~ 10000⁽³⁾; 10. Cs₂ T—B 16006 и C 16176^{(2)?}; Cs₂ ~ 19200^{(5)?}; 12. Cs₂ ~ 21200^{(5)?} ~ 20500⁽³⁾; 13. NaRb: не анализированная система ~ 18 600^(3,4); 14. NaCs ~ 25400—24800⁽²⁾; 15. NaH ~ 32000⁽⁴⁾; 16. KH B'Π T ~ 28834⁽⁴⁾.

приблизительно постоянно, оно меняется гораздо меньше, чем T_h (ΔT_h и $\Delta(T_h I)$ в табл. 2)*.

2) В ряде случаев взятые из литературы (2) номера, символы термов уточнены (пример — сноски 1—7 к табл. 2), предсказаны (мелкий шрифт) многие термы, отсутствующие в (2), т. е., повидимому, не обнаруженные, иногда спорные и т. д.** В нескольких случаях удалось сравнить предсказания с наблюдениями, выяснилось согласие (сноски 8—16 к табл. 2).

Терм B гидридов, повидимому, неустойчив и распадается на невозбужденный атом H и возбужденный (2^2P — энергия возбуждения H) щелочной атом; в основном состоянии гидриды диссоциируют (энергия диссоциации D) на невозбужденные атомы. Если так, то $T_2 = H + D$. Для T_2 предсказанных в табл. 2, это, грубо говоря, соблюдается.

Для предсказаний T_h использовалось одно и то же для всех молекул, кроме Li_2 , округленное $T_h I$, обозначенное $[T_h I]$; для Li_2 числа делились на 1,15, поскольку те $T_h I$, которые для него известны, меньше соответствующих $[T_h I]$ в 1,1—1,2 раза, что, повидимому, связано с меньшим эффективным зарядом атомных остовов в случае Li_2 (ср. правила Слэтера и (1)). Возможно, что удастся уточнить предсказания, если в большей мере учитывать градиции в подобии и брать, например, для предсказания $T_1 Rb_2$ и Cs_2 не $[T_1 I] = 45000$, а известное для их ближайшего гомолога K_2 $T_1 I = 45500$, если известное для NaK $T_1 I = 42300$ принять и для других «сплавов» и т. п.

Найдя в будущем надежное значение потенциала ионизации I для одной из молекул, можно будет предсказать I для остальных. Найдя I (желательно еще и какие-нибудь из $T_1, \dots, T_{10}$, чтобы судить о степени подобия), скажем, для Fr_2 , можно будет предсказать $T_1, \dots, T_{10}$ для Fr_2 , $LiFr$, $NaFr$, KFr , $RbFr$, $CsFr$, FrH , т. е. по одному или нескольким числам предсказать до 70 чисел.

Хотя предсказания грубы и неодинаково надежны, они все же полезны для предварительной ориентировки и, с другой стороны, для выяснения условий применимости самого правила.

Ленинградский
государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
17 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Ш. Шифрин, ДАН, 106, 233 (1956). ² Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Aufl. 6, 1, T. 2, 3, 1951. ³ Données spectroscopiques, concernant les molécules diatomiques, Red. B. Rosen, Paris, 1951. ⁴ T. Hori, Japan J. Phys., 8, 151 (1933). ⁵ J. M. Walter, S. Barrat, Proc. Roy. Soc., A 119, 257 (1928), ⁶ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed., 1951.

* В (1) бралось лишь $k=1,2$ и потенциалы ионизации. ΔT_h и $\Delta(T_h I)$ в табл. 2 относятся только к литературным данным (число последних для разных столбцов различно), без Li_2 (ср. (1)). Грубость правила позволяет брать волновые числа ν_{00} (снабжены буквой R) вместо T_I полусуммы длин Na_2 и K_2 в качестве I для NaK (аналогично для других интерметаллических молекул) и т. д.

** О г о в о р к и. 1) Весьма возможно, что вместо принятых здесь, следуя (2), двух термов T_5 , T_6 имеется только один (^{3,6}) (тогда и номера следующих T_h изменятся). 2) Не для всех термов достаточно видно, что оправдано согласование «чистых металлов» (как Na_2) со «сплавами» (как NaK) и с гидридами. Те из предсказаний, которые кажутся нам более сомнительными, взяты в скобки. Числа в скобках это, собственно говоря, не предсказания термов, а только обозначения мест, где они должны были бы находиться, если бы соблюдалось подобие (1). Существуют ли такие термы в действительности, может в разной мере быть подвергнуто сомнению. Но и в тех случаях, где это существование, пожалуй, исключено, числа в скобках могут пригодиться при сравнениях гомологичных молекул. 3) Возможно, особенно для «сплавов», что существует терм с $T_I \sim 80000$.

Возможны и другие оговорки. Табл. 2 в ходе новых наблюдений и разностороннего анализа придется, вероятно, исправлять и переделывать, используя и для этого, среди других средств, предложенный выше метод взаимного согласования.

Н. В. ЛОБАНОВА

О ПРИРОДЕ ЦВЕТОВОГО ЗРЕНИЯ АНОМАЛЬНЫХ ТРИХРОМАТОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 V 1956)

1. По вопросу о природе цветового зрения аномальных трихроматов имеются два различных мнения. Одни ⁽¹⁻⁴⁾ считают, что причины аномалии обусловлены изменением одного из приемников сетчатки, другие ^(5, 6) объясняют аномалию наличием в глазу особой пигментации. Предположение об изменении одного приемника основывается главным образом на факте принятия дихроматами колориметрических равенств аномальных трихроматов. Факт этот в какой-то мере является наводящим на подобное предполо-

жение, но счесть его решающим было бы неправильно. Эксперимент Вышецкого ⁽⁴⁾ с метамерными цветами представляется более убедительным. Однако автор вместо цифрового материала дает только качественную картину своих результатов на одном наблюдателе, и поэтому его эксперимент в значительной мере теряет свою убедительность.

2. Методика проверки предположения о наличии в глазу аномального трихромата особой пигментации, примененная Крисом ⁽³⁾ и использованная затем более полно в работе Е. Н. Юстовой ⁽⁶⁾, является вполне правильной. Она заключается в экспериментальной проверке теоретически обоснованной зависимости между трехцветными координатами (a, b, v) некоторого данного спектрального из-

лучения у аномалов и координатами (a_0, b_0, v_0) того же излучения у нормальных трихроматов.

Как показано в работе Е. Н. Юстовой ⁽⁶⁾, если аномалия действительно вызвана пигментацией, то для всех цветов спектра будет:

$$\frac{b'_1}{a'_1} : \frac{b_0}{a_0} = \text{const}; \quad \frac{v'}{b'} : \frac{v_0}{b_0} = \text{const}. \quad (1)$$

Из эксперимента Е. Н. Юстовой ⁽⁶⁾ с искусственно созданным ею заведомо «фильтровым» аномалом можно видеть, что постоянство отношений (1) в условиях поставленного ею эксперимента сохраняется с точностью $\pm 5\%$. Такую же точность дали и аналогичные наши эксперименты на трех искусственных аномалах, полученных при помощи различных светофильтров.

В табл. 1 даны значения отношений (1) для всех трех наших искусственных аномалов и для искусственного аномала Е. Н. Юстовой.

Определение отношений (1) проводилось для участка спектральных цветов в интервале 570—610 мμ, поскольку только здесь можно получить надежные измерения сразу обеих координат (*a* и *b*), имеющих на этом участке достаточно большие значения. Результаты применения этой методики должны были бы привести к вполне четким и идентичным выводам. Тем не менее Крис (3) и Юстова (4) делают прямо противоположные выводы, по-разному оценивая степень постоянства полученных ими чисел. Противоречие могут разрешить только новые эксперименты. Объяснение его тем, что природа аномалов, исследованных этими авторами, может быть обусловлена двумя разными причинами, представляется мало вероятным.

У 23 исследованных нами дейтераномалов были получены при различных колориметрических измерениях практически одинаковые результаты. Это позволяет считать практически одинаковыми и кривые чувствительности аномалов, для которых к тому же были получены на аномалоскопе близкие значения показателя аномальности. Практическую одинаковость кривых чувствительности своих 6 дейтераномалов отмечает и Е. Н. Юстова (6). Поэтому для выяснения поставленного вопроса мы ограничились исследованием 4 дейтераномалов, которые зато имели большой опыт в колориметрических измерениях и давали четкие показания.

Установка состояла из монохроматора и белого экрана, на который проектировался объектив выходной трубы, освещенный монохроматическим излучением. Цвет спектрального излучения измерялся при помощи колориметра. Соответствующие данные для 4 дейтераномалов приводятся в табл. 2.

Как видно, постоянства отношений по длинам волн здесь не наблюдается; наоборот, обнаруживается вполне определенный ход. Данные всех 4 наблюдателей хорошо повторяют друг друга и, по-видимому, допускают усреднение.

В табл. 3 приводим для сравнения данные, полученные одним аномалом Криса (3) для несколько более широкого спектрального участка. Результаты, приведенные в табл. 2 и 3 позволяют высказаться против объяснения аномалии пигментацией.

Таблица 3

λ, мμ	561	571	581	591	603	615	628
$\frac{\bar{b}'}{\bar{a}'} : \frac{\bar{b}_0}{\bar{a}_0}$	2,15	2,48	2,68	3,14	3,15	3,74	4,51

3. Нами была также проверена справедливость гипотезы об изменении у аномалов только одного приемника сетчатки из трех. Ниже мы покажем, что в этом случае также может быть установлена некоторая связь между цветовыми координатами одного и того же излучения для нормального и аномального трихроматов.

Если две системы отличаются только одним приемником $\bar{g}$, т. е. $\bar{R}_0 = \bar{R}' = \bar{R}$, $\bar{g}_0 \neq \bar{g}'$ и $\bar{B}_0 = \bar{B}' = \bar{B}$, то для цвета излучения I_λ можно написать:

норма:

$$\bar{C}_0 = \rho \bar{R} + \gamma_0 \bar{g}_0 + \beta \bar{B}; \quad (2)$$

аномал:

$$\bar{C}_1 = \rho \bar{R} + \gamma' \bar{g}' + \beta \bar{B}. \quad (3)$$

Аналогично для каждого из основных цветов колориметра будет:
норма:

$$\begin{aligned}\bar{K}_0 &= \rho_K \bar{R} + \gamma_{0K} \bar{g}_0 + \beta_K \bar{B}, \quad \bar{Z}_0 = \rho_Z \bar{R} + \gamma_{0Z} \bar{g}_0 + \beta_Z \bar{B}, \\ \bar{C}_0 &= \rho_C \bar{R} + \gamma_{0C} \bar{g}_0 + \beta_C \bar{B};\end{aligned}\quad (4)$$

аномал:

$$\begin{aligned}\bar{K}' &= \rho_K \bar{R} + \gamma'_{K} \bar{g}' + \beta_K \bar{B}, \quad \bar{Z}' = \rho_Z \bar{R} + \gamma'_{Z} \bar{g}' + \beta_Z \bar{B}, \\ \bar{C}' &= \rho_C \bar{R} + \gamma'_{C} \bar{g}' + \beta_C \bar{B}.\end{aligned}\quad (5)$$

Измерение данного излучения I_λ на колориметре нормальным наблюдателем дает уравнение:

$$\bar{C}_0 = a_0 \bar{K}_0 + b_0 \bar{Z}_0 + c_0 \bar{C}_0, \quad (6)$$

а для аномала получается

$$\bar{C}' = a' \bar{K}' + b' \bar{Z}' + c' \bar{C}'. \quad (7)$$

Подставляя в уравнения (6) и (7) вместо орт $\bar{K}_0$, $\bar{Z}_0$, $\bar{C}_0$ и $\bar{K}'$, $\bar{Z}'$, $\bar{C}'$ соответствующие значения их, данные в уравнениях (4) и (5), и приводя подобные члены при ортах, получаем:

$$\begin{aligned}\bar{C}_0 &= (a_0 \rho_K + b_0 \rho_Z + c_0 \rho_C) \bar{R} + (a_0 \gamma_{0K} + b_0 \gamma_{0Z} + c_0 \gamma_{0C}) \bar{g}_0 + \\ &+ (a_0 \beta_K + b_0 \beta_Z + c_0 \beta_C) \bar{B}.\end{aligned}\quad (8)$$

$$\begin{aligned}\bar{C}' &= (a' \rho_K + b' \rho_Z + c' \rho_C) \bar{R} + (a' \gamma'_{K} + b' \gamma'_{Z} + c' \gamma'_{C}) \bar{g}' + \\ &+ (a' \beta_K + b' \beta_Z + c' \beta_C) \bar{B}.\end{aligned}\quad (9)$$

Сравнивая уравнения (8) и (9) с (3), пишем:

$$\begin{aligned}\rho &= a_0 \rho_K + b_0 \rho_Z + c_0 \rho_C; & \beta &= a_0 \beta_K + b_0 \beta_Z + c_0 \beta_C; \\ \rho &= a' \rho_K + b' \rho_Z + c' \rho_C; & \beta &= a' \beta_K + b' \beta_Z + c' \beta_C.\end{aligned}$$

Отсюда получается:

$$\begin{aligned}(a_0 - a') \rho_K + (b_0 - b') \rho_Z + (c_0 - c') \rho_C &= 0 \\ (a_0 - a') \beta_K + (b_0 - b') \beta_Z + (c_0 - c') \beta_C &= 0.\end{aligned}$$

Решив полученную систему однородных уравнений, находим условие связывающее координаты нормального и аномального наблюдателей в случае, если аномалия вызвана изменением только одного приемника:

$$\frac{a_0 - a'}{b' - b_0} = \frac{\rho_Z \beta_C - \rho_C \beta_Z}{\rho_K \beta_C - \rho_K \beta_C} = \text{const}; \quad \frac{c_0 - c'}{b' - b_0} = \frac{\rho_K \beta_Z - \beta_K \rho_Z}{\rho_K \beta_C - \beta_K \rho_C} = \text{const}^*.$$

Эта формула не предполагает обязательного применения в эксперименте монохроматических излучений, но для ее проверки все же следует рекомендовать область оранжевых, желтых и желто-зеленых цветов. Именно в этой области особенно резко проявляется различие между аномалиями и нормой, а также именно здесь сводится к минимуму роль третьего приемника, вариации которого существуют среди нормальных

* Если рассматривается спектральный участок 560—700 мμ, на котором все координаты β и c равны нулю, то полученное выражение примет более простой вид:

$$\frac{a_0 - a'}{b' - b_0} = \frac{\rho_Z}{\rho_K} = \text{const}.$$

наблюдателей. Поэтому здесь наиболее четко можно выявить связь между двумя остальными приемниками.

Применение выведенной формулы к данным наших четырех дейтераномалов и одного нормального наблюдателя дает результаты, представленные в табл. 4. Разности найдены для 7 излучений, представляющих собой смесь монохроматического излучения с небольшой добавкой (для разбавления цвета) излучения, охватывающего более широкий участок спектра.

Таблица 4

Наблюдатель	Отношение $\frac{a_0 - a'}{b' - b_0}$						
	№ цвета						
	560	570	580	590	600	610	620
1	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,2
2	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0
3	1,0	0,9	0,9	1,1	1,0	1,0	1,0
4	1,1	1,1	1,1	1,2	1,0	0,9	1,2
Средн.	0,95	0,95	1,00	1,05	0,98	0,93	1,10

Отношение разности координат $a_0 - a'$ к разности $b' - b_0$ не приводится, так как разность $a_0 - a'$ для всех измеренных цветов имеет весьма малое значение, практически (в пределах погрешности) равное нулю.

Таким образом, данные табл. 4 убеждают в том, что у дейтераномалов изменен спектральный характер чувствительности только одного приемника.

Вопрос о природе протаномалии подлежит изучению.

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Kohlrash, Handb. d. normal. u. patholog. Physiol., **12**, 1928. ² P. B a u m a, Physical Aspects of Colour, 1947. ³ I. v. K r i e s, Helmholtz's Treatise on Physiological Optics, **2**, 1924, p. 408. ⁴ G. W y s z e c k i, Die Farbe, **1**, № 2, 39 (1953). ⁵ J. C. M a x w e l l, Scientific Papers, **1**, 1890. ⁶ Е. Н. Ю ст о в а, ДАН, **81**, № 6, 1051 (1951).

А. Л. БЕЛИНКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ МИКРОКИНОСЪЕМКИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 28 III 1956)

Примененный в описываемой работе метод микрокиносъемки мартенситного рельефа позволил зафиксировать, а затем медленно и отчетливо воспроизвести и изучить процесс образования мартенситных кристаллов, что было необходимо для дальнейшего уточнения кинетики мартенситных превращений.

Известно, что наряду с обычными представлениями об очень больших значениях величины линейной скорости роста мартенситного кристалла (^{1, 3, 5, 6, 9, 12}), в эвтектоидных сплавах меди, в некоторых сплавах Fe—Ni—Fe—Ni—Mn и др. (^{2, 4, 7, 10}) было обнаружено образование кристаллов мартенситных фаз с небольшой, доступной измерению скоростью. Очевидно, при некоторых условиях и для стали можно было рассчитывать обнаружить и показать измеримый рост мартенситного кристалла, что и составляло главную задачу настоящего исследования. А учитывая многочисленные ссылки различных авторов (^{1, 3, 5, 12}) на независимость линейной скорости роста мартенситного кристалла от температуры, как на показатель атермичности мартенситного превращения, особенно интересно было продемонстрировать хотя бы в эвтектоидной бронзе Cu—Sn существование такой температурной зависимости. Целью работы была также экспериментальная проверка теоретических выводов Б. Я. Любова (⁸), согласно которым процесс изотермического роста мартенситного кристалла должен происходить со значительно большей скоростью по радиусу, чем по толщине, при снижении этого превышения обратно пропорционально величине ΔF_0 .

Затем особенно большое место было предоставлено исследованию сложного влияния (¹¹) предварительной пластической деформации на линейную скорость роста мартенситных кристаллов. И, наконец, при помощи микрокиносъемки можно было установить в сталях автокаталитический характер протекания мартенситного превращения и зарождение мартенситных пластин на концах первоначально образовавшихся, аналогично обнаруженным в сплаве Fe—Ni (⁹).

В качестве сплавов для экспериментов были использованы: эвтектоидная бронза Cu—Sn (⁷) (I—24,8% Sn; 75,2% Cu; $T_m = -160^\circ$ и II—24,6% Sn; 75,4% Cu; $T_m = -80^\circ$) и среднеуглеродистая марганцовистая высоконикелевая сталь 50H20Г2 (¹⁰) (0,55% C; 19,9% Ni; 2,3% Mn; ост. Fe; $T_m = -130^\circ$), подвергнутые термообработке (^{7, 10}).

Специально разработанная методика микрокиносъемки мартенситного рельефа изложена в нашей работе (¹). На эвтектоидной бронзе Sn—Cu мы предполагали проследить температурную зависимость скорости роста кристаллов β' -фазы и соотношение при различных температурах

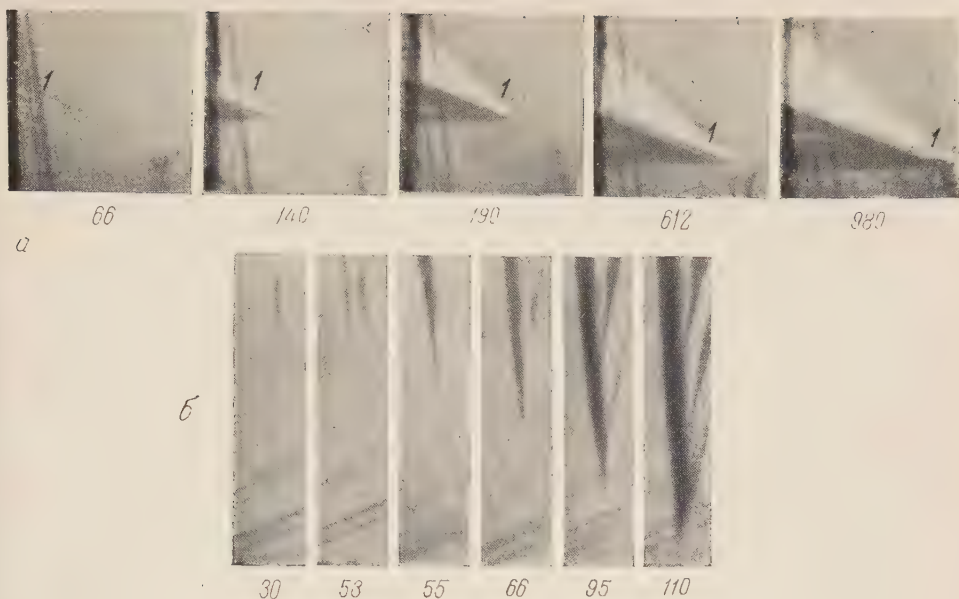


Рис. 1. Рост кристаллов мартенситной β'' -фазы, $V_c = 54$ к/сек, $66 \times$; а — $t_c = 177^\circ$ бронза I; б — $t_c = -1/5^\circ$, бронза II

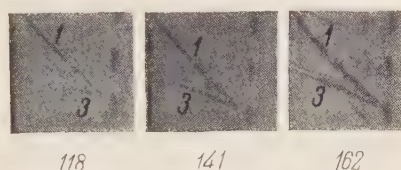


Рис. 2. Возникновение мартенситных кристаллов на концах ранее образовавшихся, сталь 50Н20Г2, $\psi = 40\%$, $V_c = 32$ к/сек, $t_c = 138^\circ$; $105 \times$

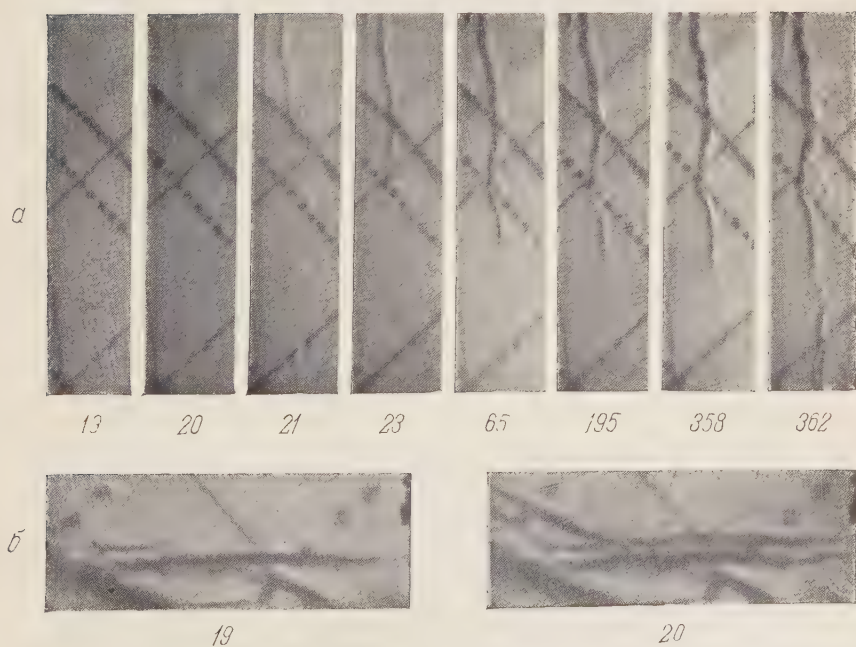


Рис. 3. Процесс образования мартенситных кристаллов в зависимости от степени ψ , сталь 50Н20Г2, $V_c = 32$ к/сек, $t_c = 140^\circ$, $105 \times$; а — $\psi = 54\%$, б — $\psi = 9,8\%$

коростей роста отдельных кристаллов по радиусу и по толщине, в стали 50Н20Г2 мы стремились обнаружить и зафиксировать процесс роста мартенситных кристаллов, изучить влияние на этот рост различных степеней предварительной пластической деформации и уточнить возможности образования в стали мартенситных кристаллов на концах ранее возникших.

В описываемой работе произведено около 30 микрокино съемок процессов образования кристаллов мартенситной β'' -фазы бронзы Cu—Sn при температурах от -79 до -180° , со скоростями съемки V_C от 21 до 300 к/сек, при увеличениях на пленке $11\times - 18\times$. На рис. 1 представлены отдельные кадры двух пленок. Подсчет скоростей роста показал, что в случае *a* скорость роста по радиусу $V_R = 0,03$ мм/сек, по толщине $V_B = 0,016$ мм/сек и $V_R/V_B = 1,9$; в случае *б* $V_R = 1,08$ мм/сек, $V_B = 0,1$ мм/сек и $V_R/V_B = 11$.

Несмотря на то, что числовые данные, полученные при кино съемке мартенситного рельефа, в силу возникновения мартенситных пластин во всем объеме образца и в сугубо частных условиях окружающего напряженного состояния являются индивидуальными и требуют статистической обработки, числовые значения V_R , V_B и V_R/V_B при различных температурах по характеру изменения совпали с теоретическими выводами Б. Я. Любова⁽⁸⁾, т. е. V_R тем больше превышала V_B , чем выше была температура процесса образования β'' -кристалла. Как V_R , так и V_B с понижением температуры превращения заметно уменьшались.

Основную часть работы составила микрокино съемка процессов образования мартенситных кристаллов в стали 50Н20Г2. Всего на различно деформированных ($\psi = 0 \div 54\%$) образцах стали 50Н20Г2 произведено около 40 кино съемок со скоростями съемки V_C от 18 до 750 к/сек при $t_c = -135 \div -188^\circ$ и при увеличениях на пленке $15\times - 18\times$.

Прежде всего в различных образцах вне зависимости от степени предварительной деформации было обнаружено возникновение мартенситных кристаллов на концах ранее образовавшихся. На рис. 2 показан процесс такого последовательного образования пар мартенситных кристаллов в виде углов («галочек»). Увеличение степени предварительной пластической деформации оказало исключительно большое влияние на процесс образования кристаллов «мартенсита охлаждения», а именно, уменьшилась скорость роста отдельных кристаллов, сам рост шел зигзагообразным, прерывистым путем с постепенным заполнением образовавшихся между отдельными частями растущего кристалла промежутков. Отпечатки на рис. 3 подробно демонстрируют описанную картину.

Таким образом, установленные в работе процесс роста мартенситного кристалла в стали 50Н20Г2 и уменьшение с понижением температуры скорости роста кристаллов мартенситной β'' -фазы эвтектоидной бронзы Cu—Sn являются дополнительными доказательствами термического характера мартенситного превращения также и для линейной скорости роста мартенситных кристаллов в стали и в бронзах. Обнаруженное сложное влияние различной степени предварительной пластической деформации на образование кристаллов «мартенсита охлаждения» может быть предположительно объяснено как изменениями кинетического и термодинамического факторов процесса образования мартенситного кристалла, так и различным сочетанием скоростей роста по радиусу и толщине в отдельных точках растущего кристалла.

Возникновение мартенситных кристаллов в стали на концах ранее образовавшихся — еще раз подчеркивает большое влияние напряжений, наряду с решающей ролью термического фактора, на процесс зарождения мартенситных центров.

Полученные новые экспериментальные факты позволяют сделать лишь предварительные теоретические заключения. Необходимо дальнейшее ис-

следование процессов образования мартенситных кристаллов в условиях деформированной аустенитной решетки.

Поступило
28 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Алфимов, А. П. Гуляев, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 88 (1954).
² А. Л. Белинский, В. И. Штанников, Зав. лаб., 62, № 1 (1955). ³ R. Bunsha, R. F. Mehl, J. Metals, 5, No. 9, September, 1251 (1953). ⁴ Я. М. Головчинер, Г. В. Курдюмов, 2-й сборн. тр. Инст. металловед. и физики металлов, 98, 1951. ⁵ А. П. Гуляев, Е. В. Петунина, Металлографическое исследование превращения аустенита в мартенсит, кн. 47 (1952). ⁶ S. A. Kulip, M. Cohen, J. Metals, 188, No. 9 (1950). ⁷ Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, ЖТФ, 7, 761 (1949). ⁸ Б. Я. Любов, ДАН, 78, № 5, 895 (1951). ⁹ E. S. Machlin, M. Cohen, J. Metals, 4, No. 5, May, 489 (1952). ¹⁰ О. П. Максимова, А. И. Никанорова, 4-й сборн. тр. Инст. металловед. и физики металлов, 123, 1955.
¹¹ О. П. Максимова, А. И. Никанорова, Г. К. Погорелов, там же, 144, 1955. ¹² F. Förster, E. Scheil, Zs. f. Metallkunde, H. 6, 165, Juni (1940).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. КОМЕЛЬКОВ и Г. Н. АРЕТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ БОЛЬШИХ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 3 V 1956)

1. Генерирование больших импульсных токов, широко применяемых в различных физических и технических исследованиях, обычно производится при помощи конденсаторных батарей, разряжаемых на нагрузку, величина которой (R_n, L_n) определяет амплитуду разрядного тока.

Известные до сего времени предельные значения максимального тока, полученные при разряде батарей накоротко — на собственный искровой промежуток, достигали 500—470 ка (^{1,2}). Вторым важнейшим параметром тока контура — максимальная крутизна достигал в цитированных выше случаях $(0,9—2,5) \cdot 10^{11}$ амп/сек. При разряде на нагрузку с малыми значениями L_n, R_n оба эти параметра возможно существенно превзойти (примерно при тех же рабочих напряжениях и емкостях контуров), если снизить индуктивности всех элементов установки: конденсаторов (L_k), ошиновки ($L_{ош}$) и разрядников (L_p).

2. Из эквивалентной схемы контура, представленной на рис. 1 а, видно что общая индуктивность контура (L_o), состоящего из n параллельно соединенных конденсаторов, представится простой суммой:

$$L_o = L_{ош} + L_p + L_n + \frac{L_k}{n}.$$

Для получения предельных токов, когда $L_n \rightarrow 0$, существенное значение представляет каждый член этой суммы. Если величину L_k/n удастся уменьшить до сколь угодно малой величины, увеличивая n , то для снижения $L_{ош}$ и L_p необходимо применение новых типов ошиновки и новых типов разрядников.

Наиболее просто снизить $L_{ош}$ можно путем введения сплошной плоской ошиновки и максимального сокращения расстояния между шинами. Для этого потребуется применение твердой изоляции вместо воздушной, особенно в центральной части плоскости, где размещается нагрузка. На периферии контура расстояние между шинами играет меньшую роль из-за спада индуктивности по логарифмическому закону; поэтому в установках с большим числом конденсаторов нет надобности вводить сплошную ошиновку и высококачественную междушинную изоляцию на участках, удаленных от центра установки.

В небольшом контуре, с рабочим напряжением 50 кв, описанном ниже, нами применялась резиновая и винипластовая изоляция. Последняя удобна тем, что из ее листов можно путем сварки получать большие полотна. Однако хрупкость этого материала не позволяет его использовать в центре устройства, так как возникающие при работе разрядника ударные волны разрушают диэлектрик. Толщина резиновой изоляции в контуре составляла 5—6 мм, винипластовой 10—12 мм. При переходе на более совершенные диэлектрики типа фторпластов и лавсана она может быть не более 1 мм. При этом величина $L_{ош}$, не превосходящая 10 см в случае резины и винипласта, упадет до

нескольких сантиметров, в случае высококачественных диэлектриков. Столь малые значения индуктивности ошиновки позволяют практически не ограничивать размеры конденсаторных батарей и получать токи в миллионы ампер при умеренном числе конденсаторов.

3. Разрядники обычного типа не могут применяться в такого рода устройствах, так как их индуктивность слишком велика. Чтобы снизить ее до величины порядка 10—20 см, необходимо применять разрядники высокого давления или разрядники с твердым диэлектриком с сокращенными рабочими промежутками (рис. 1 б, в). Иницирование пробоя в первом устройстве осуществляется подачей синхронизирующего импульса на промежуточный электрод. В разряднике с твердым диэлектриком (оргстекло толщиной

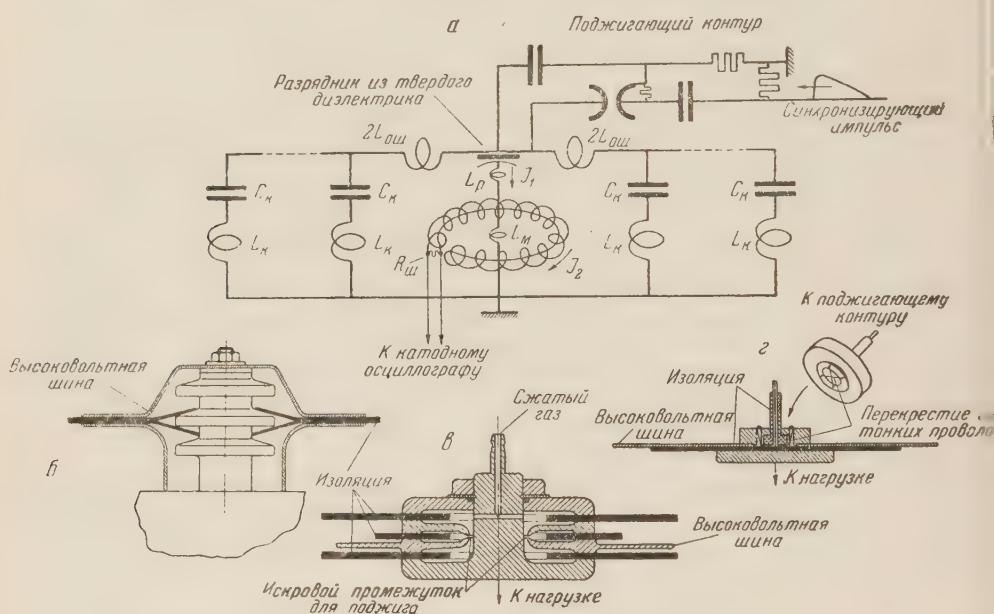


Рис. 1

1—2 мм) пробой возникает только после того, как на его поверхности произойдет электрический взрыв проволоочки, взламывающий диэлектрик за время около 10 мсек. Конструкция специального устройства с проволоочкой ясна из приведенных рисунков. Индуктивность такого разрядника снижется менее, чем пропорционально длине искрового промежутка (сравнительно с воздушным разрядником), так как расширение канала разряда здесь ограничено. Уменьшить ее еще больше можно, включая несколько разрядников параллельно. Их синхронное действие становится достижимым в газовых средах при мощных искрах, когда напряжение на промежутке падает после пробоя до дуговых значений за время 0,5—1,0 мк-сек.

4. Индуктивность L_k/n при малом значении n может оказаться слишком большой. Тогда снижение $L_{опт}$ и L_p не достигнет цели. Поэтому для малых контуров необходимо, чтобы L_k/n было не больше $L_{опт}$.

Существующий конденсатор ИМ-50, обладающий индуктивностью в 300 см, если ошиновку его выводов выполнить в виде системы, близкой к коаксиальной (рис. 1 г) еще не вполне удовлетворителен для этой цели. Тем не менее, и на этих конденсаторах можно получить приемлемые результаты.

В 1953 г. был построен контур тока, состоящий из 48 конденсаторов типа ИМ-50, рабочим напряжением 50 кв. Средняя емкость конденсаторов 2,8 мкФ.

В контуре были применены описанные выше устройства ошиновки и разрядников. Общая индуктивность контура, действующего от разрядника

твердым диэлектриком, составляет 25 см при $L_{ш} = 0$. Между отдельными лагающими она распределена следующим образом:

$$L_{ош} + L_p = 18,5 \text{ см}; \quad \frac{L_k}{n} = 6,5 \text{ см.}$$

Максимальный ток контура ($I_{ш}$), при $U_p = 50$ кв достигает $2,1 \cdot 10^6$ а; $dI/dt_{\text{макс}} = (1,02 - 2,0) \cdot 10^{12}$ амп. сек. При работе контура на воздушный промежуток (нагрузка) длиной 1,5 см и $U_p = 60$ кв $I_{ш} = 2,3 \cdot 10^6$ а. Ток в разряде имеет форму синусоиды с периодом 11,7 мсек. затухающей с декрементом $\delta = 4 \cdot 10^4$. Вместо омических шунтов при осциллографировании применялся пояс Роговского, расположение которого показано на рис. 1 а. Пояс, выполненный в виде тора с большим диаметром около 700 мм и малым диаметром 7 мм, накладывается в междушинную изоляцию. Пояс Роговского, как известно, позволяет записывать ток в контуре I_1 , без существенных искажений, если соблюдается условие $R_{ш} \ll \omega L_2$, где $R_{ш}$ — сопротивление шунта, установленного на выходе пояса, L_2 — индуктивность пояса. Из соотношения $I_1 = m I_2$, где I_2 — ток в шунте, m — число витков пояса, определялась амплитуда тока I_1 .

Этот метод позволяет вести измерения без гальванической связи измерительных цепей с контуром, что уменьшает помехи, и без увеличения индуктивности контура, неизбежного при введении шунта в цепь разряда. Следует заметить, что конструкция «бифиллярной» ошиновки резко снижает общий уровень электромагнитных помех, что очень важно при точных измерениях. Контур описанного типа позволяет получить в небольшом объеме напряженности импульсного магнитного поля $(5 - 7) \cdot 10^5$ эрст.

Увеличение числа конденсаторов до 1500 шт. без изменения конструкции контура дало бы $I_{ш} = 12 \cdot 10^6$ а и магнитное поле $(3 - 4) \cdot 10^6$ эрст., т. е. такого же порядка, что и внутриатомные поля.

Такие установки открывают новые возможности в различных областях физического и технического эксперимента.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Д. С. Парфенову, О. В. Скворцову и Т. И. Морозовой, выполнившим ряд работ по изменению тока в ударных контурах.

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Стекольников, ДАН, 52, 413 (1946). ² J. E. Allen, D. Craggs, Brit. J. Appl. Phys., 5, 446 (1954).

В. Д. ЧИСТОТА, С. Я. ВЕЙЛЕР, В. И. ЛИХТМАН и академик П. А. РЕБИНДЕР

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОЙ СМАЗОЧНОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ВОЛОЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Часто высказывается мнение, что эффективность смазочной среды при обработке металлов давлением, и в частности при волочении, определяется ее вязкостью. Такое мнение является результатом недостаточного физико-химического изучения механизма действия смазок в этих процессах. Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей и механизма действия смазочных сред в процессе волочения стальной проволоки.

Волочению подвергалась проволока из стали марки О с диаметра 1,97 мм на диаметр 1,82 мм. Образцы перед опытом тщательно обезжировали

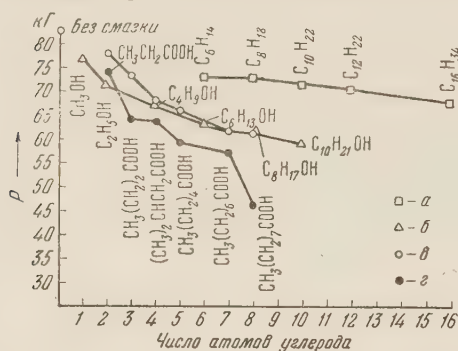


Рис. 1. Влияние индивидуальных органических соединений на усилие волочения стальной проволоки: а — углеводороды (20°), б — спирта (20 и 60°), в — кислоты (20°), г — кислоты (60°)

химически чистым бензолом. Волочение производилось при помощи волоки, изготовленной из твердого сплава (победита). Скорость волочения 12 см/мин. Усилия волочения измерялись динамометром. Были исследовано влияние жидких углеводородов, спиртов и кислот на процесс волочения при температурах 20 и 60°. На рис. 1 показано изменение усилия волочения в зависимости от числа атомов углерода в цепи индивидуального органического соединения. Из этих данных следует, что с увеличением числа атомов в молекуле смазочного вещества усилие волочения уменьшается.

Жидкие при комнатной температуре углеводороды уменьшают усилие волочения в ряду от гексана (C_6H_{14}) до цетана ($C_{16}H_{34}$) на 9%. Спирты от метилового (CH_3OH) до децилового ($C_{10}H_{21}OH$) и кислоты от пропионовой (CH_3CH_2COOH) до пеларгоновой ($CH_3(CH_2)_7COOH$) при 20° уменьшают усилие на 23%. При 60° спирты не изменяют своей эффективности, кислоты уменьшают усилие на 40%. Такое малое снижение усилий в углеводородах по сравнению с результатами опытов Гарди⁽¹⁾, в которых установлено, что коэффициент статического трения уменьшается с 0,5 до 0,3 (на 40% свидетельствует о том, что в условиях обработки металлов давлением инертная среда выдавливается). Поэтому чистые минеральные масла являются малоэффективными смазками в особенности при повышенной температуре. Спирты и кислоты при 20° проявляют одинаковую и довольно высокую активность, что объясняется достаточно прочной адсорбционной связью этих веществ с поверхностью металла, что вызывает адсорбционное облегчение деформации — пластифицирование поверхностного слоя металла в присутствии поверхностно-активных веществ⁽²⁾.

В пользу такого механизма смазочного действия среды при деформации металла говорят многочисленные опыты по растяжению монокристаллов и поликристаллических металлов в присутствии адсорбционно-активных веществ (²⁻⁴). Кроме того, нами было показано, что искусственно нанесенные пластичные покрытия на стали (меднение, фосфатирование) значительно облегчают ее обработку давлением. При повышении температуры среды до 60° усилие волочения для спиртов остается без изменений, а для кислот уменьшается. При этом вязкость этих жидких сред уменьшается в 2—4 раза. Уменьшение усилия волочения в кислотах при повышении температуры указывает на возрастание адсорбционного эффекта при переходе от физической адсорбции к активированной (хемосорбции). В данном случае образующаяся пленка железного мыла, повидимому, обладает достаточно высокими упруго-пластичными и адгезионными свойствами. Подобное явление имеет место и при применении слабо концентрированных мыльных растворов. При подогревании таких растворов происходит диспергирование агрегатов и мицелл мыла, а в дальнейшем гидролитический распад с выделением жирных кислот. Последние реагируют с металлом химически. Образование металлических мыл на поверхности металла зависит не только от температуры, но и от природы металла. Так, например, на поверхности меди органические кислоты образуют мыла уже при комнатной температуре. Повышение вязкости смазочной среды также оказывает положительное влияние на процесс волочения (табл. 1).

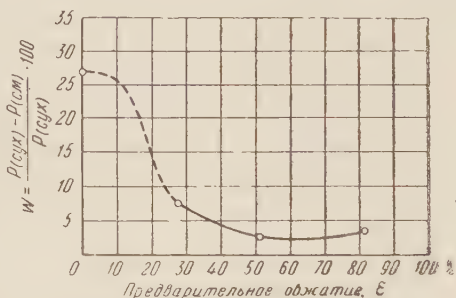


Рис. 2. Влияние предварительного обжатия на смазочное действие при волочении в 0,4% водном растворе мыла

Таблица 1

Изменение усилия волочения в зависимости от вязкости раствора сахара

Концентрация, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Вязкость, в сп (вода)	1,00	1,38	1,96	3,17	6,20	15,5	56,9	460	—
Усилие, кГ	77	73	67	64	62	60	60	68	72

Отсюда видно, что с увеличением концентрации и вязкости сахара усилие волочения вначале уменьшается примерно на 20%, а затем повышается.

Если сочетать вязкостные свойства смазки с ее активностью, то можно получить суммарный эффект (табл. 2).

Таблица 2

Изменение усилия волочения в зависимости от концентрации этилцеллюлозы в дибутилфталате $C_8H_4(CO_2C_4H_9)_2$

Концентрация, %	0	1	3	5	10	20	30	40	50
Усилие, кГ . . .	60	56	58	50	54	52	48	51	53

Таким образом, за счет вязкости усилие волочения уменьшилось с 60 до 48 кГ (на 20%), но, кроме этого, дибутилфталат за счет своей активности по сравнению с водой дал дополнительное снижение усилия с 77 до 60 кГ, т. е. на 22%.

Следует указать, что вязкостные свойства смазочной среды играют значительную роль при обработке металлов давлением лишь в том случае, когда условия деформирования обеспечивают достаточную толщину смазочного

слоя, что имеет место, например, при листовой вытяжке. В тех же случаях, когда условия деформирования таковы, что допускают лишь присутствие тончайшего граничного слоя смазки — такие условия создаются в большинстве практически важных процессах обработки металлов давлением — вязкость смазочной среды не играет значительной роли и эффективность действия смазки в основном определяется адсорбционной активностью поверхностно-активных компонентов, содержащихся в смазке.

При исследовании эффективности смазочных сред необходимо учитывать состояние металла.

На рис. 2 показано изменение эффективности смазки ($W = \frac{P_0 - P_{см}}{P_0} \cdot 100$), где P_0 — усилие всухую, а $P_{см}$ — в смазке, от степени предварительного обжатия. Отсюда видно, что уже при 40–50% обжатия эффективность смазки падает с 23 до 2%, т. е. смазка практически перестает действовать.

Для выяснения механизма этого явления был использован метод многократных пропусков⁽⁵⁾. Проволока неаклепанная обжималась на 26,7%, а имеющая предварительный наклеп (81,9%) — на 21,2%. На рис. 3 и 4 приведены результаты опытов.

Из этих опытов видно, что при повторных пропусках неаклепанной проволоки через ту же волоку с использованием в качестве

Рис. 3. Зависимость усилия волочения от числа многократных повторных пропусков n без предварительного наклепа. a — вазелиновое масло, b — 0,5% раствор мыла

смазки 0,4% раствора мыла усилие волочения, резко снижаясь после первого пропуска, далее, при последующих пропусках, остается постоянным. В вазелиновом масле (неактивной смазке) усилие волочения уменьшается с числом пропусков постепенно. Этот результат объясняется тем, что деформирование в активной среде (первый пропуск в волоку) сопровождается более равномерным по всему сечению обжатием металла, чем при деформировании в неактивной среде (вазелиновое масло). В этом последнем случае в результате выжимания смазки и захвата металла инструментом⁽⁶⁾, поверхностный слой металла на довольно значительной глубине деформируется в гораздо большей степени, чем внутренние слои, что сопровождается сильным упрочнением поверхностного слоя и увеличением упругой части общей деформации за счет пластической. Для того чтобы перевести эту упругую деформацию в пластическую, необходимо несколько раз пропустить образец через волоку, тогда как в присутствии активной смазки, в результате значительно меньшего общего упрочнения образца, уже после первого пропуска упругие деформации почти нацело релаксируют, обращаясь в пластические.

Преварительное обжатие металла вызывает его упрочнение, т. е. снижение пластичности и расширение упругой области. В связи с этим первый пропуск в волоку уже наклепанного металла даже в присутствии активной смазки не может привести к предельной в данных условиях пластической деформации. Для этого необходимо провести несколько пропусков, чтобы дать возможность

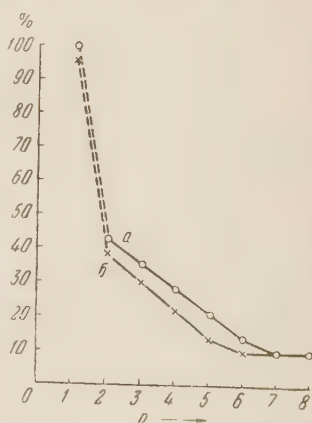
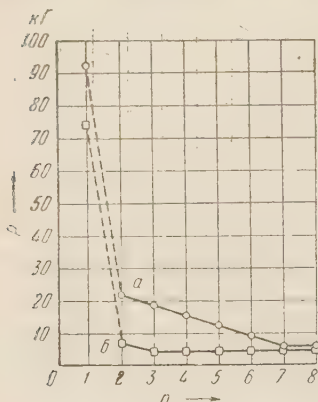


Рис. 4. Зависимость усилия волочения от числа многократных повторных пропусков n (предварительно наклепанная проволока). a — вазелиновое масло, b — 0,5% раствор мыла

осуществиться релаксационному механизму перехода упругих деформаций в пластические.

Таким образом, физико-химические свойства среды, ее адсорбционная активность играют решающую роль в процессе волочения металла. При этом следует учитывать также механическое состояние (пластичность, хрупкость) металла.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Hardy, Ida Daubleday, Proc. Roy. Soc. (A), 100, 550 (1922). ² П. А. Ребиндер, Юбил. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947. ³ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, № 3 (1953). ⁴ W. Klienkenberg, K. Juske, G. Masing, Zs. Metallkunde, 44, 362 (1953). ⁵ С. Я. Вейлер, Л. А. Шрейнер, П. А. Ребиндер, ДАН, 73, № 3 (1950). ⁶ С. Я. Вейлер, ДАН, 99, № 6 (1954).

А. Г. АНИКИН, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ, Г. М. ДУГАЧЕВА
и Н. Н. КОЖЕВНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ И ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросы чистоты веществ в последнее время приобретают все большее значение. По мере очистки веществ самых различных классов выясняется, что физические и химические свойства данного вещества существенно иные, чем те, которые ему приписывались ранее, когда исследовались менее чистые препараты. Повидимому, различным характером примесей и различной степенью чистоты обуславливается довольно существенное различие физико-химических параметров одного и того же вещества у разных авторов.

Таким образом, для правильного определения физических и химических свойств вещества оно должно иметь максимальную и строго контролируемую степень чистоты. Для неорганических соединений в настоящее время достигается во многих случаях высокая степень чистоты. Получение органических соединений высокой чистоты сопряжено с гораздо большими трудностями. Большое сходство физических и химических свойств членов гомологического ряда, которое можно уподобить в области неорганических соединений разве что сходству соединений редкоземельных элементов, приводит к большим трудностям (принципиальным и техническим) как при очистке, так и при определении чистоты органических веществ. Именно поэтому чистота органических соединений, в отличие от неорганических доведена, и то для считанных веществ, максимум до 10^{-3} мол. %, т. е. чистота отдельных наиболее чистых органических соединений на 3 порядка (в 1000 раз) ниже чистоты металлов.

Вопросы чистоты органических веществ в последнее время выдвигаются еще и потому, что развивается индивидуальный анализ советских нефтей и особенно их фракций, входящих в жидкое топливо, так как термодинамические расчеты горения топлива невозможны без знания физико-химических параметров составляющих его индивидуальных органических соединений. Спектральные исследования органических соединений, особенно развившиеся в последнее время, также требуют предварительного знания чистоты органических веществ (для вновь синтезированных веществ).

Настоящая статья представляет краткий обзор экспериментальных работ по определению чистоты органических веществ и вычислению температуры замерзания предельно чистых препаратов в лаборатории химической термодинамики МГУ, где была разработана криоскопическая методика, основанная на работах В. П. Пешкова⁽²⁾ и Россини⁽¹⁾. В нашей методике измерение температуры производилось термопарой (Пешков), а скорость охлаждения или нагревания регулировалась при помощи вакуума, который поддерживался между стенками реакционного сосуда (Россини). Положительные стороны такого способа регулировки нагревания очевидны. Применение же термопары вместо термометра сопротивления позволило заметно уменьшить количество исследуемого вещества. Кроме сочетания этих двух элементов известных методик, в схему измерений нами был введен электронный самопишущий потенциометр ЭПП-09 специально реконструированный для этих целей⁽⁵⁾. Сама по себе автоматическая запись кривых температура—время при определении чистоты органических веществ известна была и до наших работ⁽⁶⁻⁸⁾. Отличие нашей работы заключается в ином и, повидимому, более простом способе, положенном в основу записи и измерения температур

5). Самописец точно регистрирует течение температурного процесса, вследствие чего оказывается практически возможным реализовать исследование при более значительной его скорости чем при визуальном отсчете показаний зеркальной гальванометра. Кроме того, самописец позволяет сразу видеть по характеру кривой качество производимого опыта, фиксировать эффекты остановки мешалки и т. д. Реконструированный ЭПП-09 имеет чувствительность $0,06^\circ/\text{мм}$, поэтому при записи кривых в диапазоне температур за 20° от нуля Цельсия приходится компенсировать большую часть термоэлектродвижущей силы, развиваемой термопарой. Для этой цели термопара подключается к самописцу через потенциометр ПМС-48, который является, повидимому, одним из лучших низкоомных потенциометров постоянного тока отечественного производства. При помощи этого потенциометра одновременно производится точное измерение тэдс. Изменением скорости движения диаграммной ленты самописца легко получается рациональный выбор наклона графиков охлаждения и нагревания при различных скоростях этих процессов, которые, как уже отмечалось, регулируются в сосуде переменного вакуума. Значительные вариации скорости процесса получаются также при изменении температуры используемого хладагента. Нами использовались в качестве хладагента сухой лед со спиртом для получения температуры -70° и жидкий азот для -190° .

Экспериментальная установка состоит из реакционного сосуда с термопарой и мешалкой, вакуумной установки, самопишущего электронного потенциометра ЭПП-09, измерительного потенциометра ПМС-48 и дополнительных приборов к нему (нормальный элемент, гальванометр установочного тока (М/21), аккумулятор З-С-Т-98-ВД, питающий потенциометр). Все электрические приборы устанавливаются на металлическом заземленном листе, что в значительной мере устраняет посторонние наводки.

Реакционный сосуд для получения кривых кристаллизации представляет собою сосуд с двойными стенками, пространство между которыми эвакуируется, с краном, отделяющим откачанное пространство от окружающей среды, и со шлифом, через который сосуд соединяется с вакуумной установкой. В сосуде находится нихромовая мешалка и укрепленная в пробке термопара медь-константан⁽¹⁾ (эта пара дает наиболее устойчивые показания при работе в области низких температур). Пробка имеет отверстие для охлаждающей иглы. Сосуд имеет внутренний диаметр примерно 17 мм, длину 270—300 мм. Исследуемое вещество берется в количестве 10—12 мл. Количество примесей определяется с точностью до 10% от их общего количества. Это обуславливает и точность определения температуры замерзания. Все анализируемые нами до сих пор вещества имели количество примесей от 1 до 5 мол. %; абсолютная точность определения процента примеси составляла величину $\pm 0,1\%$, в соответствии с чем абсолютная точность определения температуры замерзания была $\pm 0,1^\circ$.

Применение автоматической записи кривых кристаллизации (время — температура), по нашему мнению, вносит существенные улучшения в метод исследования. Автоматическая запись кривых: 1) более объективна, чем применяемая в существующих методах, субъективная запись по положению зайчика гальванометра; 2) освобождает экспериментатора от автоматической работы; 3) фиксирует детали кривой, которые могут быть пропущены, например, в методе Россини, где интервал между соседними точками кривой составляет 2—3 мин.; это особенно существенно для веществ с большим переохлаждением, после которого кривая идет почти вертикально вверх (нагрев) и важно уловить наиболее высокую температуру кривой после переохлаждения (в визуальных исследованиях вершина кривой иногда может попасть в промежуток между двумя наблюдениями); 4) автоматическая чернильная запись кривых кристаллизации дает реальную кривую во время самого опыта, а не после него, как в остальных методах; это экономит время, так как позволяет прекратить на середине или даже в начале неудачный опыт.

Необходимо заметить, что измерительный потенциометр принимает уча-

стие в работе (компенсирует часть тэдс) до записи кривой на самописце. Любой поворот курбелей потенциометра во время записи искажает кривую.

Термопара градуируется по эталонному платиновому термометру сопротивления. В качестве среды с постоянной температурой берем любое вещество в точке кристаллизации, удовлетворяющее следующим требованиям:

1) сравнительно большая теплота кристаллизации; 2) температура кристаллизации в нужном интервале; 3) достаточная степень чистоты ($>97\%$) для того, чтобы площадка на кривой охлаждения была горизонтальной.

Необходимо особенно подчеркнуть роль перемешивания вещества во время опыта. В течение опыта (безразлично — охлаждение или нагревание) вещество обязательно перемешивается с помощью механической мешалки. Перемешивание вещества необходимо для приближения к термодинамическому равновесию и, следовательно, для определения равновесной температуры заморзания. Так, например, средняя ошибка в наших опытах с определением температуры заморзания дихлорэтана при выключенной мешалке оказалась $\pm 15 \mu\text{B}$, что составляет $\pm 0,6^\circ$ в данном интервале температур. При работе с мешалкой разброс измерений уменьшился до $\pm 1 \mu\text{B}$ или $0,05^\circ$.

Мешалка изготавливается из нихромовой проволоки диаметром 1,5—2 мм, имеющей на конце несколько витков. При помощи мотора она движется вверх и вниз на расстоянии 5 см с частотой 85—120 движений в 1 мин.

Если вещество кристаллизуется с большим переохлаждением, которое искажает результаты опыта, то для уменьшения его применяется охлаждающая игла, представляющая собой нихромовую проволоку, конец которой предварительно охлажден в жидком азоте.

При оценке количества примеси делаются следующие предположения (1): 1) скорость кристаллизации вещества постоянна; 2) жидкость и кристаллическая фаза находятся в термодинамическом равновесии; 3) примеси остаются в жидкой фазе до конца периода, во время которого определяется понижение температуры заморзания; 4) примесь находится в таких количествах, что получается раствор достаточно разбавленный, чтобы подчиняться закону Рауля (до 6 мол. % примеси).

За температуру кристаллизации исходного вещества принимаем точку начала площадки, если переохлаждение отсутствует, и, если оно есть, — точку пересечения равновесной кривой, экстраполированной до пересечения с кривой охлаждения в интервале до переохлаждения (рис. 1, точка A). Получив повторность 3—5 опытов с точностью до $0,1^\circ$, считают температуру заморзания исходного вещества определенной. Затем получают ряд кривых

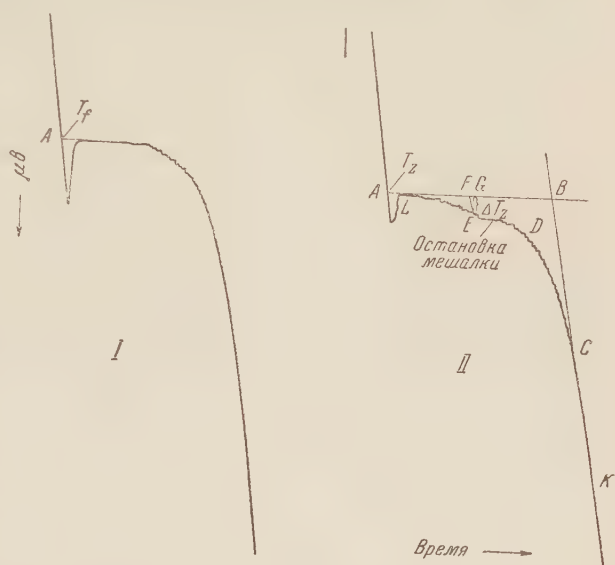


Рис. 1. Кривые кристаллизации: I — вещества без искусственной примеси; II — с искусственной примесью. Построение, необходимое для определения величины ΔT_z , делается следующим образом (1): точка A (II), указывающая температуру T_z находится экстраполяцией равновесной части кривой LED. AB — горизонтальная прямая, BC — продолжение участка кривой CK. Отрезок AB делится пополам ($AF = FB$). Из F проводится прямая FE $\parallel$ BC до пересечения с кривой; в E строится $GE \perp AB$. Величина GE соответствует искомой ΔT_z .

для вещества после прибавления искусственной примеси (2—4 мол. %), необходимых для вычисления криоскопической константы, а затем и степени чистоты (рис. 1).

Температура замерзания T_z вещества с искусственной примесью $[N]$ будет ниже температуры замерзания исходного образца T_f на ΔT_f , а наклон равновесной части (площадки) будет круче. Расчет чистоты и температуры замерзания абсолютно чистого вещества ведется следующим образом⁽¹⁾.

1. Вычисляется криоскопическая константа A ⁽³⁾:

$$A = \frac{N \left(1 + \frac{1}{2} N\right)}{T \Delta_f} \quad (1)$$

2. Количество естественного загрязнения N^* определяется по формуле:

$$N^* = \frac{1-r}{2-r} \left[-1 + \sqrt{1 + 2A \left(\frac{2-r}{r} \right) \Delta T_z} \right], \quad (2)$$

где r — величина, показывающая, какая часть вещества (с искусственной примесью) замерзла в данный момент, ΔT_z — разность температуры замерзания образца с искусственно прибавленной примесью и температуры замерзания этого же образца при r , которое удобно выбирать равным $1/2 \Delta T_z$ определяют графически.

3. Температура замерзания абсолютно чистого вещества T_{f0} вычисляется по формуле ⁽¹⁾

$$T_{f0} = \frac{N^* \left(1 + \frac{1}{2} N^*\right) + A T_f}{A} \quad (3)$$

Подробный вывод приведенных формул дан в упомянутой работе Россини⁽²⁾

Экспериментальные данные

Описанным методом были исследованы вещества: 1,4-диизопропилбензол, 1,1-диэтилциклопентан, изооктан, дициклопентил, 1-бутилциклопентен-1 в количествах по 10—15 мл (вещества синтезировались в лаборатории проф. Р. Я. Левиной (МГУ), в лаборатории проф. А. Ф. Платэ (МГУ) и в лаборатории ИОХ А. Л. Либерман).

Таблица 1

Название образца	Искусств. примесь	Т-ра замерз. исходн. образца в °С	Т-ра замерз. абсол. чистого вещества в °С	Колич. примеси в мол. долях
1,4-Диизопропилбензол	<i>n</i> -Ксилол	— 17,2	— 16,9	0 010
1,1-Диэтилциклопентан	Метилциклогексан	— 107,1	— 103,4	0 011
Изооктан	Метилциклогексан	— 108,03	— 107,5	0,026
1-Бутилциклопентен-1	1-Бугилциклопентан	— 88,35	— 87,9	0,025
Дициклопентил	Толуол	— 35,7	— 35,1	0,020

Были сняты кривые замерзания и плавления указанных исходных веществ без искусственной примеси и с ней (примесь бралась в количестве 2—4 мол. %). Для каждого вещества вычислены температура замерзания абсолютно чистого вещества без примеси и чистоты исходного образца (табл. 1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IV 1956

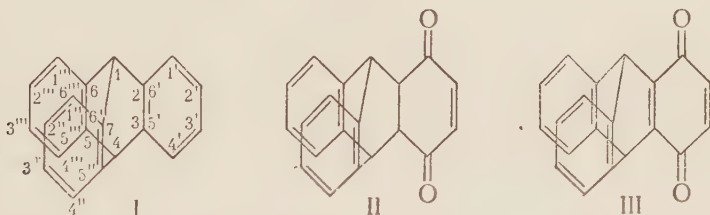
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. J. Mair, A. R. Glasgow, J. D. Rossini, USA Bur. Stand. J. Res., **26**, No. 6, 591 (1941). ² В. П. Пешков, ЖФХ, **20**, 853 (1946). ³ М. Д. Тиличев, В. П. Пешков, С. А. Юганова, Журн. анал. химии., **4**, 5, 289 (1949). ⁴ А. Г. Аникин, ЖФХ, **30**, в. 3 (1956). ⁵ Н. Н. Кожевников, ЖФХ, **30**, в. 5 (1956). ⁶ C. R. Witschonke, J. Anal. Chem., **24**, 350 (1952). ⁷ E. J. Herington, R. Hangle, J. Chem. Soc., **1**, 119 (1950). ⁸ D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. Anal., **18**, 234 (1946).

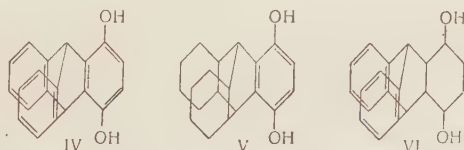
Академик А. А. БАЛАНДИН и Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИПТИЦЕНА

Изучение катализа молекул сложной структуры, с трудом располагающихся на поверхности катализатора, представляет большой интерес с точки зрения мультиплетной теории⁽¹⁾. С этой целью нами были поставлены опыты по каталитической гидрогенизации производных триптицена (I) [1(2,3; 5',6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')—трибензобицикло-(2,2,2)-октатриен-2,5,7-диол-1',4' (II) и триптиценхинона (III) [1, 4-дигидро-(2,3; 5',6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')-трибензобицикло-(2,2,2)-октатриен-2,5,7-дион-1',4'].



Синтез и некоторые превращения производных триптицена были описаны в работах Кремана⁽²⁾, Бартлетта и др.^(3,4). Было показано, что (II) под действием 40% HBr изомеризуется в триптиценгидрохинон [1(2,3; 5',6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')-трибензобицикло-(2,2,2)-октатриен-2,5,7-диол-1',4'] (IV). Восстановление IV над скелетным никелевым катализатором при 83 атм. и 200° в растворе диоксана приводит к 1'',2'',3'',4'',5'',6'',1''',2''',3''',4''',5''',6'''-додекагидро-(2,3; 5',6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')-трибензобицикло-(2,2,2)-октен-2-диолу-1',4' (V). Применение для гидрогенизации II хромита меди в качестве катализатора при 160° и высоком давлении (160 атм.) в растворе диоксана сопровождалось гидрированием гидроксилсодержащего кольца с образованием 1',2',3',4',5',6'-гексагидро-(2,3; 5',6') (5,6; 5'',6'') (7,8; 5''',6''')-трибензобицикло-(2,2,2)-октадиен-5,7-диола-1',4' (VI).



В отличие от указанных выше работ, где соединение IV, восстанавливалось под повышенным давлением, мы проводили восстановление соединений II и III при атмосферном давлении с применением скелетного никеля в качестве катализатора и исследовали скорость реакции.

Синтез соединения II выполнен нами, следуя литературным данным⁽³⁾. Исходный антрацен перекристаллизовывался из толуола (т. пл. 217°). Бензохинон очищался перекристаллизацией и сублимацией (т. пл. 115°). Продукт конденсации антрацена с бензохиноном — соединение II—промы-

вался водой для удаления хингидрона и перекристаллизовывался из толуола. Выход 62% от теории.

Найдено %: С 83,90; 84,01; Н 4,95; 4,94
 $C_{20}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 83,91; Н 4,89

При нагревании II обнаруживал явления, описанные ранее: пожелтение при 207° , появление красной окраски при 210° и обугливание при более высокой температуре.

Гидрогенизация II проводилась нами в утке (250 качаний в 1 мин) при 45° и атмосферном давлении в среде толуола или диоксана над скелетным никелевым катализатором, приготовленным обычным способом. Водорода

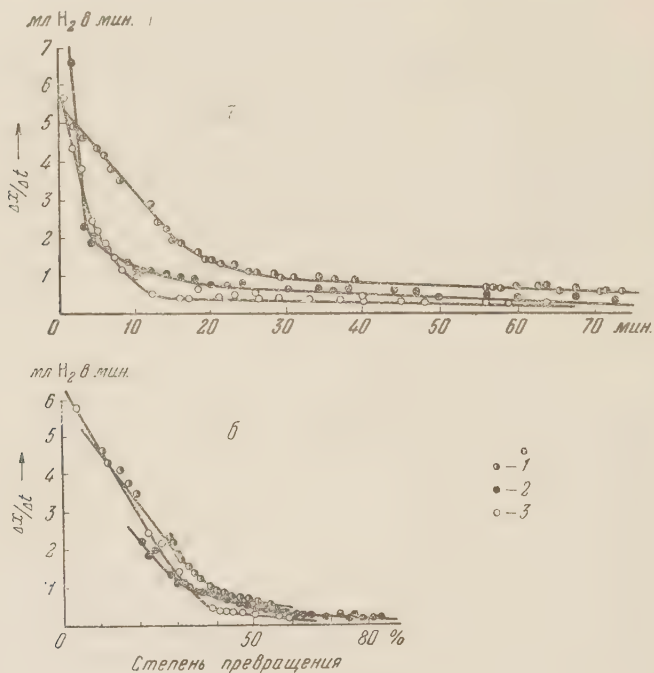


Рис. 1. Скорость гидрогенизации $\Delta x/\Delta t$ (мл H_2 (НТД) в мин.) аддукта II в зависимости: а — от времени t (мин.); б — от степени превращения $\frac{\Sigma x}{2} \frac{1}{V_0} \cdot 100$ (%). 1 — 0,7344 г II, $V_0 = 172,6$ мл H_2 , 0,5 г Ni; 2 — 0,4484 г II, $V_0 = 105,4$ мл H_2 , 0,35 г Ni; 3 — 0,2814 г II, $V_0 = 66,2$ мл H_2 , 0,35 г Ni

получался электролизом 30% KOH, очищался от следов кислорода над восстановленной медью и осушался над H_2SO_4 . Контрольные опыты показали, что в этих условиях растворитель не поглощал водорода. Перед внесением в утку навески исходного вещества катализатор встряхивался в атмосфере водорода до насыщения.

Продукт гидрирования, перекристаллизованный из диоксана, представлял собой бесцветные кристаллы, т. пл. $224-227^\circ$ (с разложением). Чистый продукт не окислялся на воздухе в присутствии щелочи.

Найдено %: С 82,10; 82,12; Н 6,93; 6,98
 $C_{20}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 82,15; Н 6,90

Ход гидрирования в отдельных опытах приведен на рис. 1 в координатах скорость поглощения H_2 — время, а также скорость — степень превращения в %. В результате гидрирования поглощается 3 моля водорода, что приводит к образованию диола VI. Излом на кривых соответствует поглощению 1 моля водорода.

Аддукт II подвергался изомеризации под (3) действием 40% ИВг в кипящей ледяной уксусной кислоте в триптиценгидрохинон IV с выходом 75%. После перекристаллизации из смеси толуола и диоксана (7 : 1) продукт имел т. пл. 328° (разлагается при 336—342°). Триптиценгидрохинон окислялся в III под действием (3) водного 1% раствора KBrO₃ в горячей ледяной

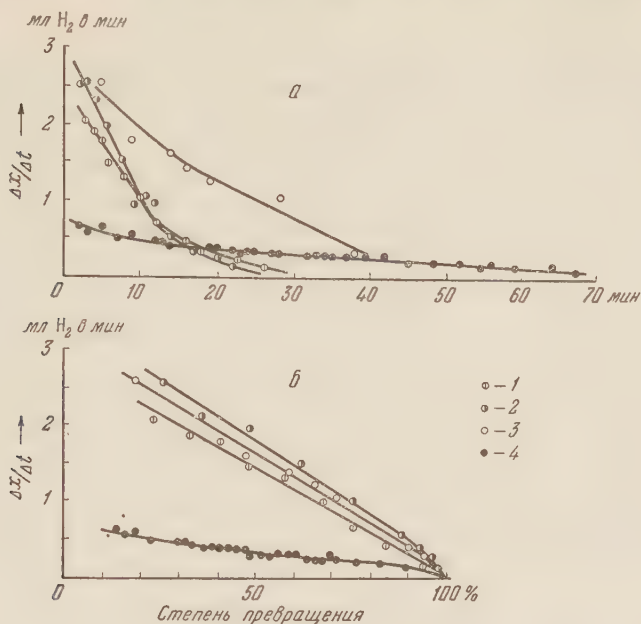


Рис. 2. Скорость гидрогенизации $\Delta x / \Delta t$ (мл H₂ (НТД) в мин.) в зависимости: а — от времени t (мин.); б — от степени превращения $\frac{\Sigma x}{2} \frac{1}{V_0} \cdot 100$ (%)

триптиценхинона (1, 2 и 3) и коричной кислоты (4). 1 — 0,2724 г, $V_0 = 21,7$ мл H₂, 0,35 г Ni; 2 — 0,3037 г, $V_0 = 24,0$ мл H₂, 0,35 г Ni; 3 — 0,6316 г, $V_0 = 47,8$ мл H₂, 0,50 г Ni; 4 — 0,2066 г, $V_0 = 30,3$ мл H₂, 0,35 г Ni

уксусной кислоте. Триптиценхинон получен с выходом 79%; после перекристаллизации из толуола он имел т. пл. 292° (с разложением).

Найдено %: С 84,24; 84,27; Н 4,19; 4,20
C₂₀H₁₂O₂. Вычислено %: С 84,50; Н 4,23

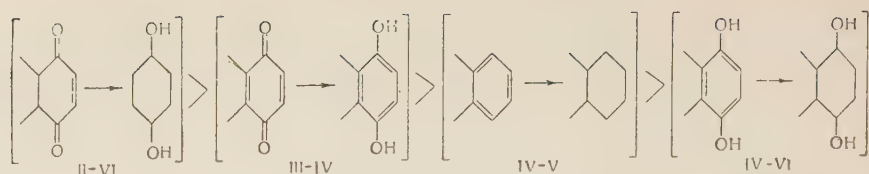
Диоксим — т. пл. 245—247° (с разложением).

Триптиценхинон III подвергался каталитической гидрогенизации над скелетным никелевым катализатором при 45° и при атмосферном давлении в среде свежеперегнанного диоксана (реакция на отсутствие перекисей). В результате реакции поглощается 1 моль водорода, что приводит к образованию триптиценгидрохинона IV. Продукт, многократно перекристаллизованный из смеси толуола с диоксаном (7 : 1), имел т. пл. 338° (с разложением). Смешанная проба плавления депрессии не дала.

Найдено %: С 83,54; 83,60; Н 4,96; 5,02
C₂₀H₁₄O₂. Вычислено %: С 83,91; Н 4,89

Ход гидрирования III при 45° см. рис. 2. Здесь же для сравнения приводится кривая 4 гидрирования коричной кислоты, проведенного в тех же условиях. Данные, аналогичные приведенным на рис. 1 и 2, получены и при 25°. Суммарные объемы поглощенного H₂ во всей работе были близки к теоретическим (V_0).

Таким образом, для производных триптицена теперь экспериментально известны следующие каталитические превращения под действием водорода.



На схеме изображены реагирующие части молекул производных триптицена, формулы которых приведены выше. Каталитические превращения III—VI и III—IV осуществлены в настоящей работе, а переходы IV—V и IV—VI ранее (3), причем последняя реакция в данных условиях на

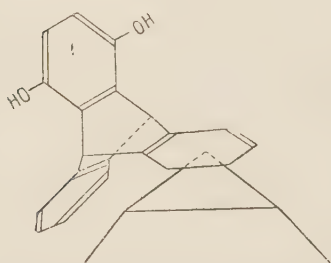


Рис. 3. Модель гидрогенизации бензольных колец триптицен-гидрохинона на грани (111) кристаллов никеля

никеле не идет и была осуществлена при применении хромита меди в качестве катализатора. Реакция, стоящая слева от значка $>$, протекает на никеле быстрее, чем стоящая справа. Сравнительная легкость превращений II—VI и III—IV установлена нами из сравнения скоростей реакций, проводимых в одинаковых условиях (ср. рис. 1 и 2). Самые превращения II—VI и III—IV, безусловно, состоят из нескольких стадий. Последние должны выясниться в дальнейшем.

Последовательность реакций приведенной выше схемы развивает экспериментально последовательность реакций при гидрогенизации над никелем (5), полученную при помощи мультиплетной теории.

Рассмотрим модель активного каталитического комплекса, образующегося при превращении IV—V.

Согласно мультиплетной теории бензольные кольца при гидрогенизации над никелем располагаются плоско на поверхности катализатора, что подтверждается рядом экспериментальных фактов (1). Протекание гидрогенизации бензольных колец в молекуле такой сложной пространственной структуры, как триптиценгидрохинон, в превращении IV—V указывает на то, что на поверхности катализатора, наряду с выступающими активными центрами, на которых протекает гидрогенизация бензольных колец, имеются достаточно вместительные впадины, где располагаются другие бензольные кольца молекул. Последовательное гидрирование бензольных колец может протекать на грани (111), срезающей грань (100) кристаллов никеля (см. рис. 3).

Аналогичные выводы о расположении активных центров на выступах поверхности катализатора были сделаны при изучении каталитической реакции гидрогенизации несимметричного дифенилэтана, где реакция протекает не в ядре, а наоборот, в боковой цепи (6). Там боковая цепь налагается на выступ поверхности, а бензольные ядра располагаются одно наружу, а другое — во впадине.

Стереохимия активированных каталитических комплексов реакций других производных триптицена будет рассмотрена отдельно.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. А. Баландин, Юбил. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947, стр. 647. 2 В. Креманн, Monatsh. Chem., 43, 269 (1922); Ber., 64, 1676 (1931). 3 P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 64, 2649 (1942); 72, 1003 (1950); R. Adams, B. H. Braun, J. Am. Chem. Soc., 73, 1152; 74, 2603, 2605, 5869 (1952). 4 C. L. Thomas, Pat. USA, 2 406 645; 27 VIII 1946. 5 А. А. Баландин, ДАН, 107, 85 (1956). 6 А. А. Баландин, Г. Р. Лурье, Г. М. Марукян, ДАН, 131 (1946).

О. А. РЕУТОВ и ЛУ ЦЗИН-ЧЖУ

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ СИММЕТРИЗАЦИИ 3-БРОММЕРКУРКАМФОРЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 25 IV 1956)

Симметризация ртутноорганических соединений протекает как под действием комплексообразователей, связывающих галоидную ртуть (KY, KCN, KCNS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_3), так и под действием восстановителей (гидразин-гидрат, станнит натрия).



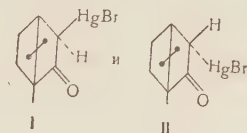
Как показано А. Н. Несмеяновым, С. С. Поддубной и одним из нас (¹), симметризация диастереомерных *l*-ментиловых эфиров *d*- и *l*- α -броммеркурфенилуксусных кислот при действии аммиака, представляющая собой реакцию электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома, протекает с сохранением конфигурации.

В настоящей работе сообщается о результатах изучения стереохимии реакции симметризации ртутноорганических производных камфоры под действием гипосульфита натрия и гидразин-гидрата.

Смесь диастереомеров 3-броммеркуркамфоры с т. пл. 218—220° и $[\alpha]_D^{18} = 74,4^\circ$ получена меркурированием *l*-камфоры (²).

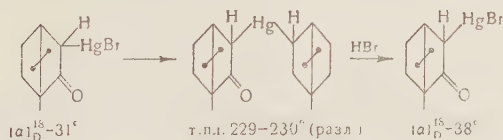
Эта смесь была раскристаллизована из водного диоксана.

Диастереомеры, отличающиеся друг от друга конфигурацией α -углеродного атома,



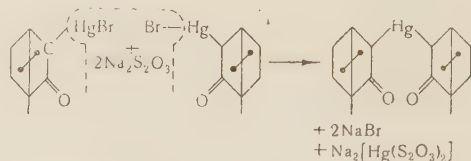
имеют следующие константы: I — т. пл. 222—223°, $[\alpha]_D^{18} = 30,7^\circ$; II — т. пл. 216—218°, $[\alpha]_D^{18} = 126^\circ$. Диастереомер I выделяется в чистом виде легче, так как он менее растворим и более устойчив.

Симметризация диастереомера I 3-броммеркуркамфоры гипосульфитом натрия в водном растворе приводит к образованию преимущественно одного изомера меркур-бис-камфоры (с небольшой примесью второго стереоизомера). Это видно из того обстоятельства, что при взаимодействии симметричного продукта с равномолекулярным количеством спиртового бромистого водорода образуется почти чистый диастереомер I 3-броммеркуркамфоры*.



* Примесь второго изомера меркур-бис-камфоры, вероятно, обусловлена тем, что одновременно с реакцией симметризации протекает гораздо более медленная рацемизация конфигурации α -углеродного атома у исходного диастереомера 3-броммеркуркамфоры под действием гидроксил-ионов.

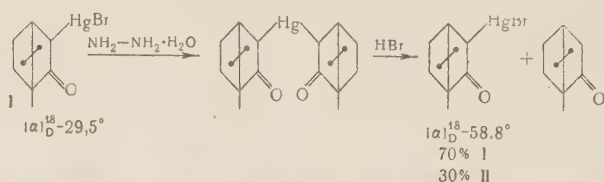
Из этих результатов следует, что при реакции симметризации сохраняется конфигурация α -углеродных атомов обеих реагирующих молекул 3-броммеркуркамфоры. Таким образом, симметризация ртутьорганических солей гипосульфитом натрия, представляющая собой реакцию электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома, протекает с сохранением конфигурации.



Повидимому, симметризация ртутьорганических соединений представляет собой реакцию электрофильного замещения, протекающую с сохранением конфигурации у насыщенного углеродного атома, не только в случае гипосульфита и аммиака (1), но и в случае других комплексообразователей, связывающих галогидную ртуть (KJ, KCN, KCNS).

При применении в качестве симметризирующих агентов восстановителей, подобно гидразин-гидрату или станниту натрия, можно было ожидать, что реакция симметризации, сопровождающаяся выделением металлической ртути, будет протекать не по гетеролитическому, а по гомолитическому механизму.

Симметризация диастереомера I 3-броммеркуркамфоры с $[\alpha]_D^{18} = 29,5^\circ$ гидразин-гидратом приводит к образованию смеси двух диастереомеров меркур-бис-камфоры. При действии на эту смесь диастереомеров равномолекулярным количеством спиртового бромистого водорода образуется смесь диастереомеров 3-броммеркуркамфоры, которая имеет т. пл. $220-222^\circ$ и $[\alpha]_D^{18} = 58,8^\circ$ после однократной перекристаллизации из водного диоксана *. Из величины угла вращения видно, что смесь состоит из 70% диастереомера I ($[\alpha]_D^{18} = 30^\circ$) и 30% диастереомера II ($[\alpha]_D^{18} = 126^\circ$)



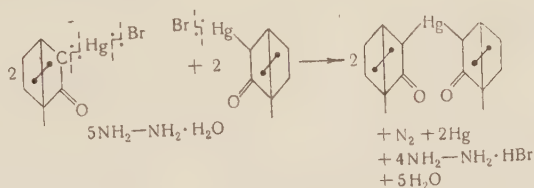
Из этих результатов следует, что при реакции симметризации конфигурация у α -углеродного атома одной молекулы ртутьорганической соли сохраняется, а конфигурация у α -углеродного атома другой молекулы (который затрагивается при реакции) рацемизуется. Таким образом, симметризация при помощи гидразин-гидрата, представляющая собой реакцию замещения, протекает с рацемизацией конфигурации углеродного атома, у которого происходит замещение **.

* До перекристаллизации (после отмывания камфоры спиртом) смесь диастереомеров имеет $[\alpha]_D^{18} = 65,8^\circ$.

** При действии на диастереомер I 3-броммеркуркамфоры недостатком гидразин-гидрата не вступившая в реакцию 3-броммеркуркамфора оказалась почти чистым диастереомером I ($[\alpha]_D^{18} = 39^\circ$). Из этого факта следует, что рацемизация конфигурации у α -углеродного атома под действием гидразин-гидрата — реагента основного характера — в наших условиях заметной роли не играет и не может исказить полученных нами результатов.

Наоборот, при работе с мало устойчивым диастереомером II мы обнаружили, что он под действием гидразин-гидрата быстро превращается в диастереомер I. Так, при действии на диастереомер II недостатком гидразин-гидрата не вступившая в реакцию 3-броммеркуркамфора оказалась приблизительно равномолекулярной смесью диастереомеров I и II ($[\alpha]_D^{18} = 73^\circ$). В связи с этим понятно, почему симметризация диастереомера II привела к образованию той же смеси изомеров меркур-бис-камфоры, которая получается и при симметризации диастереомера I.

Так как реакции симметризации, являющиеся процессами электрофильного замещения, протекают с сохранением конфигурации, то факт рацемизации в случае симметризации гидразин-гидратом указывает на радикальный характер этой реакции.



Симметризацию 3-броммеркуркамфоры стannитом натрия провести не удается (образуется только камфора), однако в тех случаях, где эта реакция возможна, есть все основания предполагать, что и она будет протекать с рацемизацией конфигурации углеродного атома, у которого происходит замещение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН, **88**, 479 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 850 (1953). ² J. Marsch, R. Fleming-Struthers, J. Chem. Soc., **95**, 1777 (1909).

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ и А. М. КЕРИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ C_v 96% ЭТИЛОВОГО СПИРТА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Теплоемкость C_v является характерным параметром поведения вещества в критической области. Исследование воды как рабочего агента тепловых машин одновременно выясняет и поведение ее в сверхкритической области (1, 2). Аналогичны результаты определения C_p этилового спирта (3, 4).

Изучению теплоемкости C_v с охватом критической области посвящено лишь несколько работ (5, 6), притом только для веществ, обладающих не-

высокими критическими параметрами. Вследствие сложности эксперимента в критической области остается до сих пор невыясненным (7-10) ряд вопросов, к которым можно отнести вопрос о форме пограничной кривой, связанной с характером скачка теплоемкости, процесс образования однофазной системы при переходе через критическую область и т. д. Экспериментальному выяснению этих вопросов посвящается настоящая работа, причем объект — этиловый спирт, данные теплоемкости C_p которого известны из литературы последнего времени (3, 4). Исследования выполнены в специальном новом высокотемпературном адиабатном калориметре, имеющем следующее устройство (см. рис. 1). Две стальных кон-

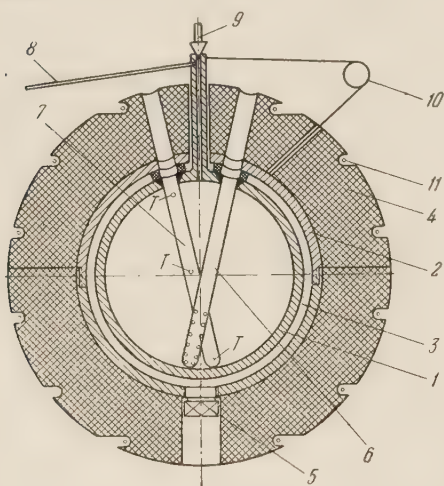


Рис. 1. Вертикальное сечение адиабатического шарового калориметра

1 и 2 с зазором 3 в 4 мм составляют калориметр. В зазор засыпается закиси меди, играющая роль чувствительного полупроводникового термоэлемента, внутри которого (в сфере 1) производятся тепловые измерения. Особое внимание уделяется способу уплотнения закиси меди в зазоре. При недостаточной и неодинаковой плотности порошка закиси меди внутреннее сопротивление системы достигает больших значений, и чувствительность термоэлемента снижается. Достаточная плотность засыпки дает возможность дополнительно уменьшить толщину калориметрического сосуда 1 за счет того, что противодействие внутреннему давлению оказывает не только внутренняя оболочка, теплоемкость которой входит в водяной эквивалент, а и наружная, которая не влияет на величину водяного эквивалента.

Сосуд 1 наполняется жидкостью при помощи капилляра через специальное отверстие с вентилем 7, обеспечивающим полную герметизацию сосуда до 500 атм.

Образцовый манометр, расположенный ниже калориметра, сообщает с внутренней оболочкой при помощи наклонной капиллярной трубки 6

кое расположение манометра устраняет возможность влияния процесса конденсации в капиллярной трубке на измеряемое значение количества пла, выделяемого в калориметре. Увеличение удельного объема достигается выпуском определенной порции жидкости из калориметра.

Внутри оболочки 1 в трубке 4 помещается электрический нагреватель. В трубке 5 помещаются на разных высотах три медно-константановые термопары. Термопары обеспечивают контроль температурного равновесия системы и определяют среднюю равновесную температуру.

На внешней поверхности оболочки 2 в специальных канавках помещается паружный нагреватель. При помощи этого нагревателя разность температур между оболочками 1 и 2 поддерживается равной нулю, что обеспечивает надежную адиабатичность калориметра.

Медно-закисный термоэлемент, состоящий из наружной оболочки 2, кишки меди 3 и внутренней оболочки 1, присоединяется непосредственно

к зеркальному гальванометру, дающему при температуре, близкой к критической, на деление шкалы $1,2 \cdot 10^{-4}^\circ$, что обеспечивает надежную адиабатичность при измерениях. Погрешность в измерениях достигает 2%.

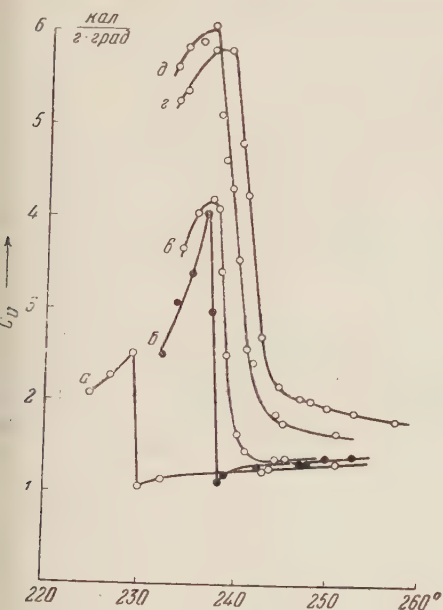


Рис. 2

с. 2. Зависимость теплоемкости C_v 96% этилового спирта от температуры для различных удельных объемов в критической области. а — 2,181 см³/г; б — 2,502 см³/г; в — 2,712 см³/г; г — 3,150 см³/г; д — 3,804 см³/г

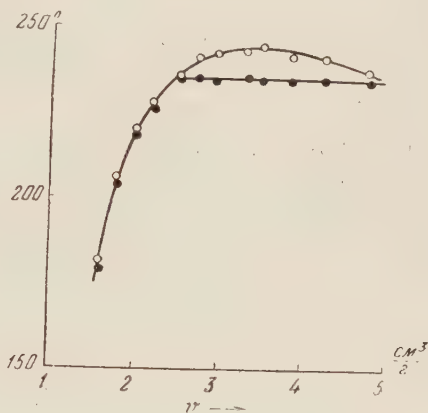


Рис. 3

с. 3. Пограничная кривая для 96% этилового спирта, построенная по ходу теплоемкости C_v при переходе системы от гетерогенной фазы в гомогенную

Экспериментальные результаты по теплоемкости 96% этилового спирта охватом критической области приводятся на рис. 2. С ростом удельного объема возрастает максимальное значение теплоемкости в гетерогенной области (рис. 2).

На основании данных по теплоемкости C_v в координатах T/v построена граничная кривая, разделяющая гетерогенную область от гомогенной (рис. 3). Пограничная кривая получается, если принять температуры начала резкого изменения теплоемкости и его конца в качестве температур, при которых совершается переход от гетерогенного состояния в гомогенное. На рис. 3 видно, что эти кривые, совпадающие вдали от критического состояния, образуют некоторую область, охваченную наибольшим интервалом температур до критической точки $\sim 7^\circ$, в которой происходит взаимное диспергирование вещества. Для этилового спирта область диспергирования описывается параболой, соприкасающейся с критической изотермой в критической точке 248° . Следует отметить что в литературе для этилового

спирта встречается критическая температура 246° ⁽⁴⁾ и 249° ⁽¹²⁾, но по нашим данным (рис. 2 и 3) критическая температура для 96% спирта равна 248° .

На рис. 4 показан ход изменения теплоемкости по критической и выходящей изотермам в зависимости от удельного объема. Кривые, полученные в результате эксперимента, имеют следующий характер: по мере приближения по изотермам к критическому объему теплоемкость C_v растет, достигая конечных максимальных значений. При дальнейшем увеличении удельного объема теплоемкость уменьшается.

Теплоемкость C_v на каждой изотерме достигает максимума при критическом объеме. Наибольший из максимумов — это максимум на критической изотерме.

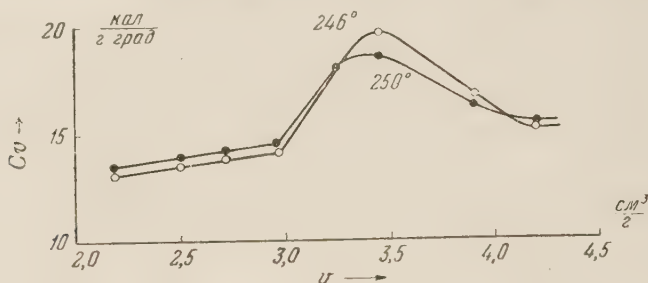


Рис. 4. Зависимость теплоемкости C_v от удельного объема по критической ($T = 248^{\circ}$) и сверхкритической изотермам

ской изотерме. При увеличении температуры выше критической значения максимумов на соответствующих изотермах убывают.

Уравнение ван-дер Ваальса не описывает ни количественно ни качественно указанное поведение C_v по изотермам вблизи критической точки, так как в этом случае получается

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0,$$

т. е. значение C_v по изотермам не зависит от удельного объема.

В работе ⁽⁶⁾ поведение C_v по изотермам объясняется исключительно образованием новых степеней свободы и ассоциацией молекул жидкости вблизи критической точки.

Дагестанский филиал АН СССР
г. Махачкала

Поступило
16 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Navlíček, L. Miškovský, *Helv. Phys. Acta*, **9**, 161 (1936). ² Д. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, С. Л. Ривкин, *Изв. Всесоюз. теплотехн. ин.* **4**, 1 (1948).
- ³ А. Е. Шейндлин, С. Г. Шлейфер, *ЖТФ*, **23**, 1411 (1948).
- ⁴ Т. Н. Андрианова, *ЖТФ*, **23**, 1108 (1953).
- ⁵ A. Michels, J. Strijla, *Physika*, **18**, 613 (1952).
- ⁶ H. Tielsch, H. Tanneberger, *Zs. f. Phys.*, **137**, (1954).
- ⁷ В. К. Семенченко, *ЖФХ*, **21**, 1461 (1947).
- ⁸ В. К. Семенченко, *ЖФХ*, **26**, 1337 (1952).
- ⁹ И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, *ЖФХ*, № 6, 1087 (1955).
- ¹⁰ Дж. Майер, М. Генперт-Майер, *Статистическая механика*, 1952.
- ¹¹ M. O. Bryant, G. O. Jones, *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 421 (1954).
- ¹² А. З. Голлик и др., *Укр. хим. журн.*, **24**, 480 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. БАБУШКИН и А. В. УВАРОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ
ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 IV 1956)

Метод инфракрасной спектроскопии становится одним из эффективных средств изучения адсорбции и катализа. Впервые на перспективность применения спектральных методов исследования к решению этих задач было показано А. Н. Терениным⁽¹⁾. Позднее его сотрудниками на ряде примеров была доказана высокая плодотворность этих способов исследования⁽²⁾. В настоящее время на эту тему появился ряд работ иностранных авторов⁽³⁾, однако в большинстве случаев техническое выполнение решения поставленных задач не позволило им получить однозначные результаты.

В настоящем исследовании разработан метод изучения адсорбции и химических реакций в адсорбционном слое практически важных адсорбентов по наблюдению инфракрасных спектров поглощения, позволяющий следить за изменением различных валентных связей адсорбированных молекул.

Адсорбент, подлежащий исследованию, подготавливался в виде тонкого слоя порошка весом 3—4 мг/см² путем седиментации в жидкой среде на платинку из NaCl. Для образования слоя адсорбента отбиралась фракция с радиусом частиц, не превышающим 0,5 μ . После осаждения частиц образец высушивался и переносился в реакционный сосуд, который служил также кюветой для записи спектров инфракрасного поглощения. Сосуд представлял собой кварцевую цилиндрическую трубку с припаянными при помощи цинна окошками из хлористого калия. Трубка располагалась вертикально, непосредственно перед щелью спектрометра. Образец адсорбента мог перемещаться вдоль трубки при помощи шлифа, выполняющего роль ворота. В средней части трубки имелась печь, позволяющая проводить нагрев образца до 400°. Кювета-трубка была соединена с вакуумной установкой. Перед проведением адсорбции образец подвергался прокалке при температуре 500° в течение 17 час. при непрерывной откачке до высокого вакуума и вымораживании жидким азотом. Контроль за обезвоживанием образца производился спектрально по наблюдению за поглощением излучения в области 550—3000 см⁻¹. В качестве адсорбента использовались окись алюминия марки А-2. Запись спектра производилась стандартным спектрометром ИКС-1 призмами из LiF и NaCl. На рис. 1—4 приведены спектральные кривые, полученные в результате усреднения трех отдельных регистраций спектра, выполненных при одном и том же режиме работы спектрометра. Кривые представляют собой спектральное пропускание адсорбированных молекул I/I_0 , где I_0 — световой поток, выходящий из кюветы после прохождения через адсорбированный образец, I — световой поток, выходящий из той же системы после проведения адсорбции. Такое представление результатов является более наглядным.

Исследование взаимодействия этилового спирта с окисью алюминия выполнялось при следующих условиях. Адсорбция производилась при температурах 20; 50; 150 и 250°. При 20° адсорбция изучалась при давлениях 0,001 и 0,5 мм рт. ст. При трех других значениях температуры адсорбция

производилась при давлении 40 мм рт. ст. Образцы выдерживались в указанных условиях температуры и давления в течение 2 час. Затем остаточные пары удалялись откачкой и вымораживанием жидким азотом. После этого производилась запись спектра инфракрасного поглощения при температуре 20°. Исследование завершалось стадией ступенчатой десорбции при температурах 100, 200 и 300° (путем длительной откачки и вымораживания жидким азотом).

В области полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями СН, интерпретацию экспериментальных результатов следует вести при учете следующих данных. Можно утверждать на основании работы Позефски и Коггешолла (4), что для метиленных и метильных групп в инфракрасном спектре характерны два различных контура полос поглощения. Группы

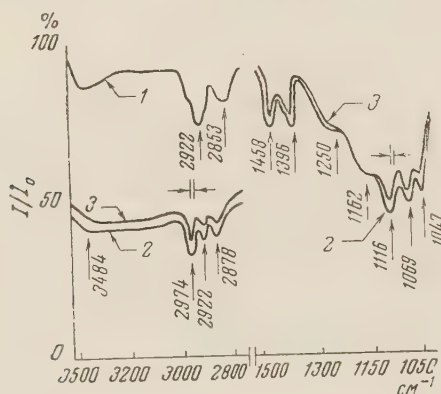


Рис. 1

Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения вещества, связанного с адсорбентом. 1 — после адсорбции при 10^{-3} мм рт. ст. и 20°; 2 — после адсорбции при 0,5 мм рт. ст. и 20°; 3 — после десорбции при 20°

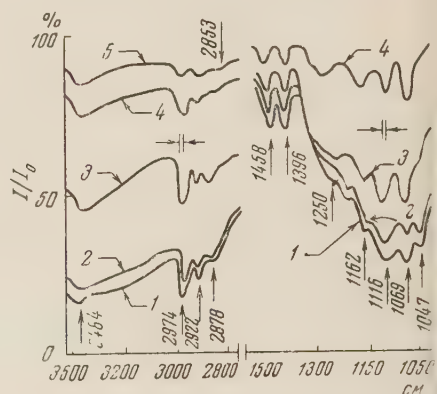


Рис. 2

Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения вещества, связанного с адсорбентом. 1 — после адсорбции при 40 мм рт. ст. и 50°; 2 — после десорбции при 20°; 3 — после десорбции при 100°; 4 — после десорбции при 200°; 5 — после десорбции при 300°

СН₂ соответствует контур с двумя полосами поглощения, максимумы которых имеют частоты 2926 и 2850 ± 10 см⁻¹, а группам СН₃ отвечает контур, максимумы полос поглощения которого имеют частоты 2962 и 2872 ± 10 см⁻¹. Эти характеристики справедливы для различных классов органических и элементоорганических соединений: для парафиновых углеводородов, спиртов, меркаптанов и др.

1. Состояние молекул этилового спирта после адсорбции при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 20° характеризуется поглощением только в области 3600 — 2800 см⁻¹ (рис. 1), где проявляются три максимума поглощения с частотами 3484, 2922 и 2853 см⁻¹; намечается также четвертый максимум небольшой интенсивности с частотой 2974 см⁻¹. Поглощения, характерные для связей С—О и С—С, в этих условиях нами не обнаружено, хотя интенсивность полосы поглощения С—О свободной молекулы спирта почти одинакова с интенсивностью полос поглощения связей СН. Наблюдаемая полоса поглощения с частотой 3484 см⁻¹ характерна для колебаний гидроксильной группы, а частоты 2922—2853 см⁻¹ — для метиленных групп. Таким образом, полученные спектральные характеристики (отсутствие полосы поглощения СО) можно рассматривать как результат разрыва молекулы на отдельные функциональные группы: —ОН, —СН₂—СН₂— и образования связи между поверхностью и этими группами.

2. С увеличением заполнения поверхности адсорбированным веществом спектральная картина сильно изменяется. Адсорбция С₂Н₅—ОН при 0,5 мм рт. ст. вызывает поглощение в области 1500 — 950 см⁻¹, а общее поглощение в области 3600 — 2800 см⁻¹ увеличивается почти вдвое (рис. 1, 2). После

нее свидетельствует об увеличении количества вещества, адсорбированного поверхностью. В области валентных колебаний СН изменяется как положение, так и относительная интенсивность отдельных полос. Их максимумы соответствуют частотам (в порядке уменьшения интенсивности): 2975, 2922, и 2878 см^{-1} . Эти частоты очень близки к значению частот СН спирта в инертных растворителях. Это позволяет сделать заключение, что у адсорбированных молекул группы C_2H_5 возмущены поверхностью катализатора не больше, чем у молекул спирта в инертном растворителе. Однако часть молекул спирта может быть диссоциирована, и метильные и метиленные группы могут быть связаны непосредственно с атомами Al твердого тела. Ниже будет указан факт, подтверждающий это предположение.

В области спектра 1500—950 см^{-1} появляются полосы поглощения с частотами 1047, 1069, 1116, 1162, 1250, 1396 и 1458 см^{-1} . Первую полосу поглощения мы приписываем валентным колебаниям связи C—O молекул спирта, слабо связанным с поверхностью адсорбента. Часть других полос мы относим к поверхностному соединению типа $>\text{Al}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$. Обоснование этой интерпретации удобнее провести по спектрограммам десорбции следующего опыта. При температуре 20° число десорбирующихся молекул мало (рис. 1, 3).

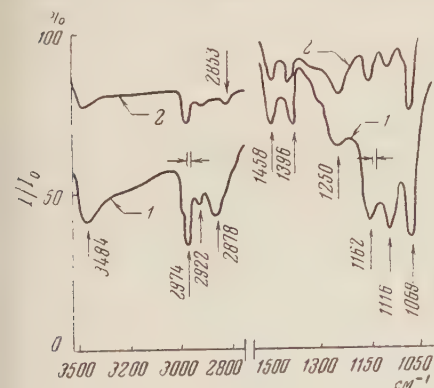


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения вещества, связанного с адсорбентом: 1 — после адсорбции при 40 мм рт. ст. и 250°; 2 — после десорбции при 300°

ции спирта. Часть молекул спирта связана с поверхностью относительно слабыми силами. Опыты по десорбции подтверждают это положение.

Десорбция при 100° вызывает резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения с частотой 1047 см^{-1} . Вместе с этим уменьшается поглощение в полосах, обусловленных валентными колебаниями групп OH, CH_2 и CH_3 и в полосе 3600—3000 см^{-1} (остается только 46% по отношению к начальному количеству этих групп, связанных с поверхностью). Этот процесс можно трактовать как обусловленный десорбцией, повидимому, главным образом неизмененных молекул спирта.

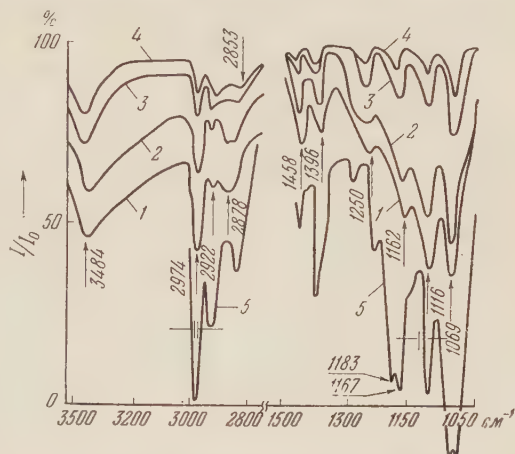


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения вещества, связанного с адсорбентом: 1 — после адсорбции при 40 мм рт. ст. и 150°; 2 — после десорбции при 100°; 3 — после десорбции при 200°; 4 — после десорбции при 300°; 5 — спектр поглощения $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

3. На рис. 2 кривые 1 представляют спектр поглощения адсорбированного вещества в случае адсорбции $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ на Al_2O_3 при 50°. Число молекул, связанных с поверхностью, значительно увеличилось по сравнению с предыдущим опытом. Значения частот максимумов полос поглощения не изменились. Несколько увеличилась ширина полосы поглощения с частотой 1116 см^{-1} . Стало явно выраженным поглощение в области 3600—3000 см^{-1} , которое следует считать обусловленным наличием капиллярно-конденсированной воды, повидимому, образованной при дегидратации спирта.

Для отождествления частот полос поглощения в 1069, 1116, 1162 см^{-1} мы синтезировали и записали спектр инфракрасного поглощения алкоголята алюминия, поскольку в литературе⁽⁵⁾ имеются указания об образовании поверхностного алкоголята алюминия при дегидратации этилового спирта на окиси алюминия. Чистый препарат индивидуального соединения $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ имеет в этой области спектра частоты 1055, 1066, 1107, 1165 и 1183 см^{-1} . По аналогии с алкоксисиланами типа $\text{SiMe}_2(\text{OEt})_2$, $\text{SiMe}(\text{OEt})_3$, $\text{SiEt}(\text{OEt})_3$ ⁽⁶⁾ частоты $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в области 1050—1180 относятся к связи $\text{Al}-\text{O}-\text{C}-\text{C}$.

Сопоставление этого участка $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ со спектрами адсорбированных молекул произведено на рис. 3, 5. Близкое сходство этих спектров позволяет нам сделать утверждение, что при адсорбции этилового спирта на окиси алюминия действительно образуется поверхностное соединение типа $\geq \text{Al}-\text{OC}_2\text{H}_5$.

4. Во всех кремнийорганических соединениях, в которых имеется связь $\text{Si}-\text{C}$, проявляется полоса поглощения в области 1250 см^{-1} . По аналогии с этим наблюдаемую нами в спектре поглощения адсорбированного вещества полосу поглощения 1250 см^{-1} , по видимому, можно приписать связи $\text{Al}-\text{C}$. Это подтверждается увеличением ее относительной интенсивности при повышении температуры адсорбции и десорбации. Последний процесс идет параллельно со смещением полосы поглощения 2878 см^{-1} до 2853 см^{-1} (рис. 2, 5), что свидетельствует об увеличении числа метиленных групп, связанных с поверхностью. Уменьшение интенсивности полосы 1250 см^{-1} в случае десорбции при температуре 100° происходит на меньшую величину по сравнению с другими полосами. Это свидетельствует о том, что связь $\text{Al}-\text{C}$ прочнее связи $\text{Al}-\text{O}$.

Необходимо отметить, что даваемая нами интерпретация не свободна от ошибок и носит предварительный характер. Дальнейшее исследование адсорбции дейтерированных спиртов позволит в значительной степени уточнить полученные результаты.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Уч. зап. ЛГУ, № 17, 149 (1937). ² См. ссылки 1—4 в докл. А. Н. Теренина в Сборн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955.
- ³ G. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., **75**, 28 (1953); J. E. Mapes, R. P. Eishens, J. Phys. Chem., **58**, 1059 (1954); P. J. Bray, J. Chem. Phys., **22**, 1786 (1954); R. French, M. Wadsworth, M. Cook, J. Cutler, J. Phys. Chem., **58**, 805 (1954).
- ⁴ A. Pozefsky, M. D. Coggeshall, Anal. Chem., **23**, 1611 (1951); N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **69**, 803 (1947); C. W. Young, P. C. Selva, S. C. Currie, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3758 (1948). ⁵ А. М. Джигит, А. В. Киселевич, ДАН, **70**, № 3, 441 (1950); К. В. Топчиева, А. П. Баллод, ДАН, **75**, № 2, 247 (1950); К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, ЖФХ, **19**, № 11, 2076 (1955). ⁶ R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1949**, 126. ⁷ А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, ЖФХ, **18**, № 3, 1537 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. БЕРЛИН и Е. А. ПЕНСКАЯ

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ КРИОЛИЗЕ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАХМАЛА**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 7 IV 1956)

При замораживании (криолизе) высокополимеров в водной среде уменьшается подвижность звеньев и макромолекул, снижается степень гидратации и усиливается межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей. Наряду с этим превращение воды в лед связано с увеличением удельного объема и развитием механических напряжений, превышающих прочность ковалентной связи. Учитывая, что эти напряжения передаются полимеру растущими кристаллами льда и локализуются на сравнительно малых участках полимерных цепей, можно утверждать, что в условиях криолиза возможна деформация валентных углов и механический крекинг макромолекул^(1,2).

В процессе оттаивания вода в первую очередь проникает в места более рыхлой упаковки полимерных цепей, что также создает внутренние напряжения, в той или иной степени обуславливающие увеличение реакционной способности и деструкцию высокополимера.

Приведенные ранее теоретические положения^(1,2) дают основания для заключения о том, что в процессе криолиза и дефростации гетероцепных полимеров возможны два основных направления механо-химических превращений:

а) распрямление и механический крекинг полимерных цепей по наиболее слабым ковалентным или ионным связям с образованием полимерных радикалов, ионов или радикал-ионов;

б) механически активированный гидролиз, протекающий при дефростации и последующем нагревании продуктов криолиза.

Взаимосвязь механических и химических процессов при криолизе полимеров позволяет рассматривать криолизаты как продукты, содержащие активные молекулы, способные к дальнейшим химическим реакциям. Ниже приводятся экспериментальные данные по исследованию криолиза растворимого крахмала, подтверждающие правильность такого заключения.

При замораживании и дефростации 2—5% растворов картофельного крахмала в интервале температур от —70 до —20° количество фракций, переходящих в раствор, повышается более чем в 10 раз по сравнению с соответствующим количеством при температуре 20°. Наряду с этим при дефростации до 92—95% крахмала отслаивается в виде волокнистого осадка, не растворимого при комнатной температуре. Этот продукт не полностью растворим в воде даже при кипячении.

Растворимая часть криолизата (4—8% от веса крахмала) отличается от фракции контрольного крахмала: а) в 5—10 раз более высоким значением медных и иодных чисел; б) малым значением η_{sp}/c 0,1—0,2% растворов; в) переходом окраски с раствором J_2 от синей к фиолетовой и красно-бурой.

Отмытый от растворимой фракции волокнистый осадок характеризуется по сравнению с исходным крахмалом в 2—2,5 раза более высокими медными числами, большим значением η_{sp}/c и большей степенью асимметрии (b/a).

Образование при криолизе крахмала легко растворимых продуктов характеризующихся низким значением η_{sp}/c , весьма высоким иодным и медными числами и свойственной декстринам цветной реакцией с J_2 , приводит к выводу, что в принятых условиях замораживания (возможно, также и оттаивания) протекает деструкция макромолекул полисахарида.

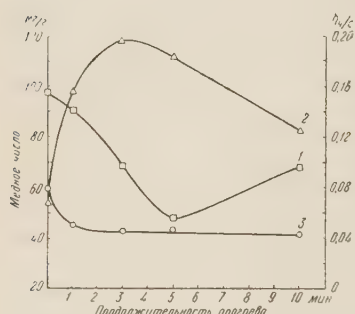


Рис. 1. Изменение медного числа и приведенной вязкости растворимой части криолизата крахмала при нагревании ($t = 75^\circ$) по сравнению с фракцией крахмала, не подвергнутого криолизу; 1 — медное число криолизата, 2 — η_{sp}/c криолизата, 3 — η_{sp}/c растворимой при 20° фракции крахмала, не подвергнутого криолизу

Переход значительной части крахмала в волокнистый, не полностью растворимый в горячей воде продукт, обладающий значительно большим медным числом и большей асимметрией частиц, чем исходный крахмал, указывает на то, что при замораживании происходит распрямление спиралевидных макромолекул с последующей их деструкцией.

Выдерживание 0,15—0,2% водного раствора криолизата крахмала при комнатной или повышенной температуре вначале приводит к уменьшению медного числа, повышению η_{sp}/c и обратному переходу окраски с J_2 от красно-бурой к фиолетовой и синей (рис. 1). При дальнейшем прогреве вновь наблюдается повышение медных чисел и уменьшение вязкости.

Характерно, что при равных концентрациях растворов (0,15—0,2%) и постоянстве pH (^{6,8}) гидролиз дефростированного крахмала протекает значительно быстрее, чем крах-

мала, не подвергавшегося замораживанию. Наблюдавшиеся явления находят объяснение с точки зрения изложенных представлений о радикальном механизме деструкции макромолекул при замораживании. Применительно к крахмалу можно предполагать, что механический крекинг полимерных цепей протекает по глюкозидным связям, с образованием полимерных моно- и бирадикалов.

При выдерживании растворов криолизата при комнатной или повышенной температуре, повидимому, протекают реакции полирекомбинации и механически активированного гидролиза. Первый из этих процессов зависит от концентрации и активности макрорадикалов, почти не требует энергии активации и поэтому, протекает наиболее интенсивно в начале опыта, что и фиксируется изменением качественной реакции с J_2 , повышением η_{sp}/c и уменьшением медных чисел.

Восстановление реактива Фелинга в наших опытах обуславливается не только концевыми альдегидными группами, но также и свободными радикалами, так как известно, что радикалы с большой продолжительностью жизни способны восстанавливать соли тяжелых металлов (³).

По мере истощения свободных макрорадикалов вследствие полирекомбинации, диспропорционирования и других реакций все в большей степени выявляется роль механически активированного гидролиза, фиксируемого ростом медных чисел и уменьшением η_{sp}/c (рис. 1).

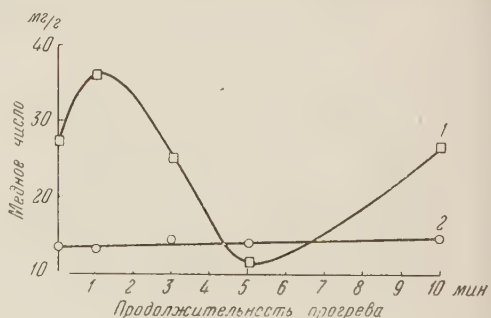


Рис. 2. Изменение медного числа волокнистого осадка криолизата по сравнению с крахмалом, не подвергнутым криолизу, при нагревании ($t = 75^\circ$). 1 — для волокнистого осадка криолизата, 2 — для растворимого крахмала, не подвергнутого криолизу

Как видно из рис. 2, характер кривой изменения восстановительных свойств при прогреве волокнистого осадка криолизата отличается от характера выше рассмотренной кривой возрастанием медных чисел в начале тепловой обработки. Такая кажущаяся аномалия наводит на мысль о том, что удерживаемые осадком макрорадикалы способны вызывать крекинг полимерных цепей мало разрушенной части криолизата.

В целях выяснения правильности такого предположения нами изучалось изменение восстановительных свойств и приведенной вязкости не подвергнутого замораживанию растворимого крахмала при добавке к нему различных количеств 0,15% раствора криолизата. Кривые рис. 3 показывают, что такая добавка вначале инициирует деструктивный процесс. При более длительном выдерживании смеси при комнатной или повышенной (37—50°) температурах наблюдается понижение медных чисел и рост η_{sp}/c , что указывает на укрупнение молекул.

Предварительный пятиминутный прогрев ($t = 100^\circ$) и добавка к криолизату некоторых акцепторов свободных радикалов (йод, йодуксусная кислота, гидрохинон) приводят к его инактивации.

Наблюдавшееся нами деструктирующее действие продуктов криолиза макромолекул крахмала наводит на мысль об аналогии действия макрорадикалов и гидролитических ферментов (например, амилаз). Для экспериментальной проверки правильности такого заключения были проведены опыты по определению амилазной активности амилаз солода (⁴) до и после замораживания водного экстракта фермента. В целях более полного суждения об изменении ката-

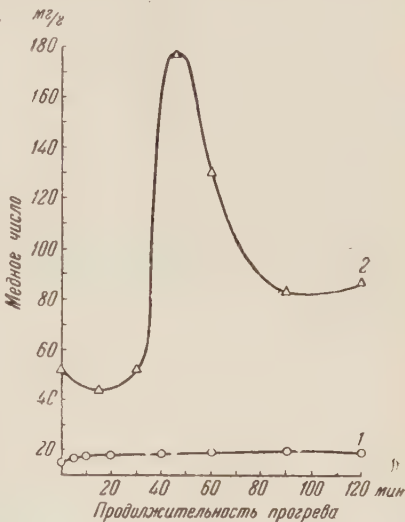


Рис. 3. Изменение медного числа растворимого крахмала при добавке равного по весу количества криолизата ($t = 37^\circ$). 1— для растворимого крахмала, 2— для смеси растворимой части криолизата и некриолизованного крахмала

Таблица 1
Влияние криолиза на активность амилаз солода

Метод предварит. обработки ферментной вытяжки	Сахара (рассчитан. на мальтозу) в мг на 1 г ферментной вытяжки		Примечание
	после 15 мин. действия на 1% раств. крахм. при 37° и рН 5,6	после 15 мин. действия на 1% раств. крахм. при 37° и рН 6,8	
1. Не подвергн. криолизу	1740	1250	Ферментная вытяжка получалась экстракцией 1 ч. белого солода, 10 ч. дистиллиров. воды с последующим отделением нерастворимой части
2. Криолиз 24 часа при —10°	3380	3640	
3. Криолиз 24 часа при —70°	3340	2292	
4. Инактивирование кипячением 5 мин.	0	0	
5. Инактивирование по п. 4 и криолиз 24 часа при —10°	40	50	
6. Инактивирование по п. 4 и криолиз 24 часа при —70°	40	51	

литической способности фермента после криолиза часть препарата перед замораживанием полностью инактивировалась пятиминутным кипячением.

Данные табл. 1 показывают, что: 1) криолиз растворенной в воде амилазы резко повышает амилолитическую активность фермента; 2) в результате криолиза инактивированной в весьма жестких условиях амилазы наблюдается частичное реактивирование фермента.

Обнаруженное нами явление активирования и реактивирования амилаз указывает на ферментативную активность продуктов, образующихся при криолитической деструкции макромолекул ферментов. Наряду с этим вышеизложенные экспериментальные факты позволили впервые показать, что образующиеся при криолизе крахмала активные продукты могут, подобно амилазам, инициировать его деструкцию с образованием декстринов и мальтозы. Все эти данные требуют всестороннего изучения, так как дают основания для ряда существенных теоретических и практических выводов и, в частности, указывают на аналогию в действии продуктов механического крекинга макромолекул и гидролитических ферментов.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
7 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Берлин, Тез. докл. научн. конференции МТИММП по итогам работ 1955 г., Изд. МПШТ, 1956, стр. 33. ² А. А. Берлин, ДАН, 110, № 3 (1956). ³ У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948, стр. 62. ⁴ А. Н. Ермаков и др., Методы биохимического исследования растений, М., 1952, стр. 77.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. ДОНЦОВА

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА МИНЕРАЛОВ-ОКИСЕЙ С CO_2
И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ
АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 6 IV 1956)

Систематические исследования кислородного обмена между твердыми окислами и углекислотой при помощи индикации O^{18} (1) позволяют использовать данные по изотопному обмену для вычисления величины активной поверхности порошка минерала-окисла. На рис. 1 представлены для примера кривые изменения концентрации O^{18} в CO_2 во времени, характеризующие процесс обмена изотопами кислорода между SiO_2 — коллоидом и Fe_3O_4 (с диаметром частиц $\sim 25 \mu$) с газообразной углекислотой.

Как видно из рисунка, процесс обмена имеет две стадии: первую, характеризующуюся большой скоростью обмена (участок кривой AB), отвечающую преимущественно обмену с поверхностью порошка окислов, и вторую (участок кривой BC), связанную с обменом кислорода, лежащего в глубинных частях зерен минерала. Последняя стадия обмена протекает в основном после того, как при данной температуре обменная способность поверхности окисла исчерпывается. Экстраполяцией пологой части кривой BC к ординате можно приближенно разделить обе части реакции подобно тому, как было сделано в (2). Из количеств окисла и CO_2 , участвующих в реакции обмена, начального содержания O^{18} в CO_2 и содержания его в точке D (рис. 1) можно вычислить количество кислорода, обменявшегося в поверхностном процессе. Это позволяет вычислить величину активной поверхности порошка минерала, рассматривая ее в виде слоя толщиной в один ион кислорода, считая радиус кислорода равным $1,4 \text{ \AA}$.

Таблица 1

Активные поверхности порошков окислов, определенные из данных изотопного обмена кислорода

Т-ра в °C	Удельная активная поверхность S , м ² /г				Удельное число активных атомов кислорода на поверхности N_S , $\frac{\text{ат}}{\text{г}} \cdot 10^{-20}$			
	MnO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	SiO_2	MnO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	SiO_2
	Диаметр частиц в μ							
	~ 12	~ 12	~ 25	~ 12	~ 12	~ 12	~ 25	~ 12
400	180	—	—	—	30	—	—	—
500	241	—	—	—	40	—	—	—
700	348	—	76	43	56	—	12	7
800	—	222	—	53	—	36	—	8
900	—	225	148	63	—	41	24	10
1000	—	315	—	—	—	51	—	—
1100	—	406	279	83	—	66	45	13
1200	—	—	—	106	—	—	—	17

В табл. 1 приведены рассчитанные этим способом величины удельной активной поверхности и отвечающие им числа активных атомов кислорода на поверхности порошков изученных окислов.

Ошибка за счет неточности экстраполяции составляет в среднем 10% от величины определяемой поверхности. Рассматриваемый метод определения величины активной поверхности может дать правильные результаты лишь при условии достижения изотопного обменного равновесия.

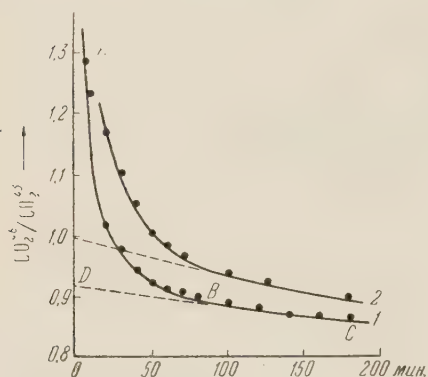


Рис. 1

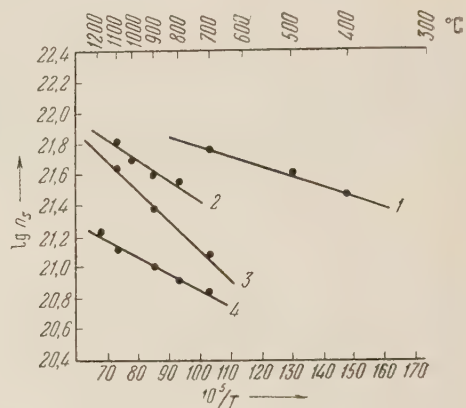


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации O^{18} в CO_2 со временем в процессе изотопного обмена. 1 — обмен в SiO_2 (диатомите) при 700° ; 2 — обмен в Fe_3O_4 (магнетите) при 1100°

Рис. 2. Зависимость числа активных атомов кислорода на поверхности порошков окислов от температуры. 1 — MnO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — Fe_3O_4 ; 4 — SiO_2

1. Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что величины удельной активной поверхности порошков изученных окислов при одинаковой степени дисперсности порошков и одинаковых температурах различны. Максимальной активной поверхностью при прочих равных условиях обладает MnO_2 . Далее, в порядке убывания величины удельной активной поверхности, окислы распределяются в ряд: Al_2O_3 , Fe_3O_4 и SiO_2 .

Удельная активная поверхность зависит, таким образом, не только от абсолютной величины поверхности порошка, но и от химической природы рассматриваемого окисла.

Зависимость величины удельной активной поверхности окислов от температуры, следующая из данных табл. 1, представлена на рис. 2. В изученном интервале температур зависимость $\lg n_s = f(1/T)$ выражается прямыми, наклоны которых различны для разных окислов. Максимальная интенсивность нарастания n_s с температурой характерна для порошка Fe_3O_4 , минимальная — для SiO_2 .

Таблица 2

Зависимость величины удельной активной поверхности SiO_2 от степени дисперсности порошка

$S, \text{ м}^2/\text{г}$						$nS, \frac{\text{ат}}{\text{г}} \cdot 10^{20}$						$S, \text{ м}^2/\text{г}$						$nS, \frac{\text{ат}}{\text{г}} \cdot 10^{20}$					
Диаметр частиц в μ												Диаметр частиц в μ											
~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД	~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД	~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД	~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД	~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД	~ 12	~ 4	КОЛЛО-ИД						
500	—	—	113	—	—	18	900	63	—	—	40	—	—	—	—	—	—						
600	—	—	316	—	—	51	1000	—	106	—	17	—	—	—	—	—	—						
700	43	—	790	7	—	130	1100	83	158	—	13	25	—	—	—	—	—						
800	53	74	—	8	12	—	1200	106	—	—	17	—	—	—	—	—	—						

мальная — для MnO_2 . Установленная зависимость числа активных атомов кислорода на поверхности окисла от температуры может рассматриваться как следствие энергетической неоднородности поверхности порошка окислов.

2. Зависимость величины удельной активной поверхности окислов от степени их дисперсности представлена на примере SiO_2 данными табл. 2. Температура дегазирования и обезвоживания порошка SiO_2 перед проведением реакции изотопного обмена 600° , длительность 3 часа. Длительность реак-

Таблица 3

Константы скорости K реакций изотопного обмена кислорода твердых окислов с газообразной углекислотой

Вещество	Диаметр частиц, μ	Т-ра обменных реакций, $^\circ C$	K , мин $^{-1}$
SiO_2	Коллоид	400	0,00034
		500	0,00220
		600	0,00520
		700	0,01000
SiO_2	~ 12	700	0,00120
		800	0,00200
		900	0,00600
		1380	0,01000
MnO_2	~ 12	200	0,00020
		400	0,00120
		500	0,00200
		700	0,00440
Fe_3O_4	~ 25	600	0,00048
		700	0,00100
		900	0,00490
		1100	0,01100
Al_2O_3	~ 12	800	0,00110
		900	0,00160
		1000	0,00220
		1100	0,00700

Таблица 4

Энергии активации реакций изотопного обмена твердых окислов с газообразной углекислотой

Вещество	Диаметр частиц, μ	E в ккал/мол	Т-ра в $^\circ C$
SiO_2	Коллоид	18	400—700
SiO_2		~ 12	18
Fe_3O_4		~ 25	16
Al_2O_3		~ 12	8
MnO_2	~ 12	5	200—700

ции изотопного обмена 3 часа. Во всех опытах обменная реакция достигала равновесного состояния.

Приведенные данные указывают на то, что зависимость удельной активной поверхности порошка SiO_2 от степени его дисперсности не носит тривиального характера. Независимо от температуры, уменьшение диаметра частиц порошка SiO_2 приводит к меньшему по сравнению с ожидаемым увеличению удельной активной поверхности вещества (1,5—2 раза для изученных кристаллических порошков и 18—20 раз для коллоида). Для кристаллических порошков это объяс-

няется вероятнее всего, закупоркой пор минерала при его измельчении выше некоторого оптимального размера частиц.

3. Данные (1) по изотопному обмену кислорода окислов с CO_2 позволяют вычислить важнейшие физико-химические константы, определяющие ход этого процесса; константы скорости реакции для различных температур и энергию активации.

В табл. 3 приведены константы скорости обменных реакций кислорода в окислах с CO_2 , рассчитанные по формуле

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{x_0}{x + D\Delta x},$$

где t — время обмена; x_0 и x — отношение O^{18}/O^{16} в CO_2 , соответственно, до и после обмена; $\Delta x = (x_0 - x)$; $D = Mpb/Pma$; M и P — молекулярные веса, соответственно, окисла и CO_2 ; m и p — числа обменивающихся атомов кислорода в них; a и b — навески реагирующих веществ в граммах. При выводе формулы принято, что значение коэффициента распределения отвечает статистическому распределению изотопов кислорода в веществах, принимающих участие в обменной реакции. Обмен изотопами кислорода между твердыми окислами и газообразной углекислотой проводился при давлении углекислоты 140 мм рт. ст. Температура дегазирования и обезвоживания порошка 660° .

длительность обезвоживания 3 часа. Продолжительность обмена от 3 до 6 час.

Для определения энергии активации данные эксперимента представлялись графически (см. рис. 3) в виде зависимости логарифма константы скорости изотопного обмена кислорода окислов от величины обратной температуры

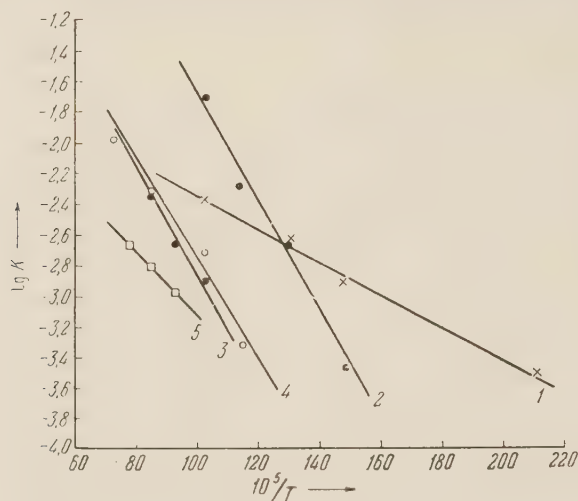


Рис. 3. Зависимость константы скорости изотопного обмена кислорода окислов с CO_2 от $1/T$. 1 — MnO_2 ; 2 — SiO_2 (коллоид); 3 — SiO_2 (кристаллический); 4 — Fe_3O_4 ; 5 — Al_2O_3

Определенные из графика величины E энергии активации реакции изотопного обмена кислорода окислов с газообразной углекислотой в различных температурных интервалах приведены в табл. 4.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
2 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. И. Донцова, ДАН, 105, № 2, 305 (1955). ² E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., 1170 (1950).

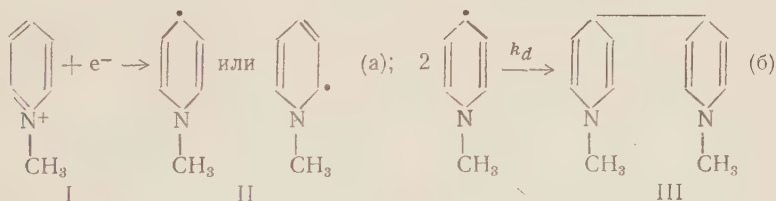
С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 IV 1956)

Из литературы известно, что пиридин на ртутном капельном электроде не восстанавливается, а вызывает лишь каталитические волны водорода (¹⁻³); однако его N-замещенные четвертичные соли дают нормальные волны восстановления (^{1,4}). Линейная зависимость предельных токов восстановления солей пиридиния от квадратного корня из высоты ртутного столба над капельным электродом (h) указывает на диффузионное ограничение этих токов, а характер зависимости $\lg i (i_p - i)$ от E — на обратимый одноэлектронный процесс (⁴).

Определение числа электронов n по уравнению Ильковича также дает $n = 1$. Потенциалы полуволн $E_{1/2}$ пиридиниевых солей не зависят от pH, следовательно, восстановление их протекает без участия ионов водорода. Томпкинс (¹) предположил, что при восстановлении пиридиниевых солей образуются радикалы типа II



которые далее димеризуются, давая соответствующие N, N'-диметилдигидропиридины (III). Как видно из схемы, азот перестает быть четвертичным, а следовательно, он приобретает способность присоединять протоны и вызывать тем самым каталитическое выделение водорода (^{2,5,6}). Действительно, как показывает опыт, вслед за волной восстановления пиридиния наблюдаются каталитические волны водорода (⁴).

Волны гомологов пиридина (⁷) по своему характеру напоминают каталитические волны, вызываемые пиридином; они также, вероятно, отвечают каталитическому выделению водорода (³). Данных по полярографическому поведению N-замещенных солей гомологов пиридиния в литературе не имеется.

В настоящей работе исследовано полярографическое поведение бензолсульфоната N-метилпиридиния (IV), иодидов N-этилпиридиния (V) и N-изопропилпиридиния (VI), бензолсульфонатов N-метил- β -пиколиния (VII), N-метил- α , α -лутидиния (VIII), N-метил- γ -этилпиридиния (IX) и иодистого N-изопропил- α , α -лутидиния (X), а также на примере (IV) изучено влияние последующей быстрой химической реакции продуктов электролиза на электродный процесс. Работа проведена на визуальном приборе при температуре $5^\circ \pm 0,2^\circ$. Полярограммы IV снимались также через каждые 5° в интервале температур от 15 до 45° . Капельный электрод с принудительным отрывом капель, по Скобецу и Кавецкому (⁸), при $h = 50$ см и разомкнутой цепи имел характеристики: $m = 1,583$ мг/сек, $t = 0,32$ сек; $m^{2/3} t^{1/3} = 1,123$ мг^{2/3}·сек^{-1/3}.

Электродом сравнения служил выносной насыщенный каломельный пол-элемент. Значения потенциалов исправлялись на iR в ячейке, а величины токов — на остаточный ток. Полярограммы снимались в водных растворах на фоне 0,1 N KCl, NaNO₃ или (C₂H₅)₄NC₆H₅SO₃ (бензолсульфонат тетраэти-аммония — БСТЭА) и их смесей. $E_{1/2}$ волн определялись из графика зави-симости $\lg i/(i_{\text{пр}} - i) - E$.

Все изученные вещества дают четкие волны восстановления, вслед-за которыми при более отрицательных потенциалах появляется каталитическая

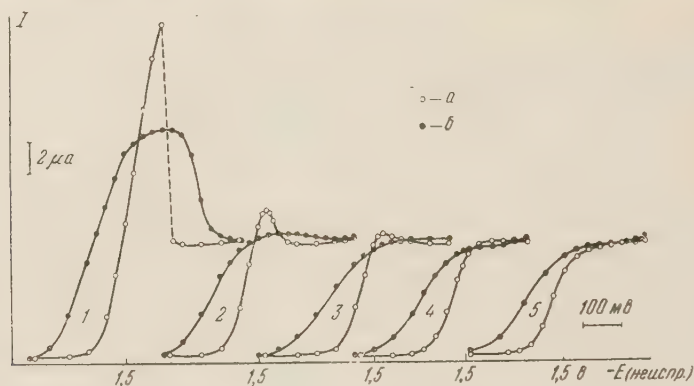


Рис. 1. Изменение вида обычных полярограмм (а) и волн Фурнье (б) IV при добавлении БСТЭА. Концентрация БСТЭА возрастает от 1 к 5

волна. Анодных волн вплоть до $+0,5$ в обнаружено не было. На фоне KCl и NaNO₃ у волн наблюдаются высокие максимумы второго рода, которые уменьшаются при добавлении в раствор поверхностно-активного БСТЭА (рис. 1). В 0,1 N растворе БСТЭА максимумы отсутствуют. Коэффициент пропорциональности $\kappa = i_{\text{пр}}/C$ изученных веществ лежат в пределах 2,20–2,50 ма/мМ. Наклон прямых $E - \lg i/(i_{\text{пр}} - i)$ для средних участков волн, соответствующий 53–65 мВ, близок к теоретическому для обратимого про-

цесса с $n=1$. Потенциалы полуволн $E_{1/2}$ зависят от концентрации веществ (C) и h . Их значения при соответствующих C приведены в табл. 1, из которой видно, что введение электрофильного алкила в α - и γ -положения сдвигает $E_{1/2}$ волн к отрицательным потенциалам; алкил в β -положении влияет значительно меньше.

Микрокулонометрический электролиз раствора IV дает значение $n = 1$. В процессе электролиза по мере уменьшения волны восстановления непрерывно возрастает высота второй (каталитической) волны; то же про-

исходит и во время электролиза при потенциале предельного тока второй волны. Ранее такое же явление наблюдалось при электролизе сульфонов (это объясняется накоплением в растворе каталитически активного продукта электролиза). Высота каталитической волны, как и следовало ожидать, зависит от h .

Для определения степени обратимости электродного процесса на примере IV снимались кривые зависимости постоянная составляющая тока — потенциал при дополнительном наложении синусоидального (50 Гц) напряжения $E_{\text{сн}}$ (т.

Таблица 1

Значения $E_{1/2}$ в 0,1 N растворе БСТЭА при h рт. ст. = 50 см

Вещество	C , мМ/л	$E_{1/2}$ в отн. н. к. э.
(IV)	1,64	−1,452
(V)	2,26	−1,480
(VI)	2,19	−1,489
(VII)	3,82	−1,504
(VIII)	3,97	−1,648
(IX)	2,76	−1,604
(X)	3,48	−1,633

азываемые волны типа Фурнье (10^{-12}). $E = 100$ мВ подавалось на сопротивление 100Ω , включенное последовательно в цепь ячейки. Следует отметить, что в случае капилляра с принудительным отрывом капель при наложении E не наблюдается резких скачков t с изменением E , как при обычных капиллярах (¹³). В $0,1$ н растворе БСТЭА волна Фурнье IV не пересекает обычную полярограмму (рис. 1), что свидетельствует о необратимости электродного процесса (¹¹). Однако, если к раствору IV в $0,1$ н KCl постепенно добавлять БСТЭА, то при некоторой концентрации БСТЭА — минимально необходимой для подавления максимума при данной C_{IV} — можно наблюдать пересечение волн (рис. 1, 4). Интересно отметить «размывание» максимума, наблюдающееся на волнах Фурнье (рис. 1), а также более раннее его исчезновение на этих кривых при добавлении БСТЭА по сравнению с обычными волнами. Дальнейшие опыты с IV проведены в растворе, содержащем $0,08$ мол. KCl и $0,02$ мол. БСТЭА; в этом растворе при не очень низких C_{IV} наблюдается пересечение волн Фурнье с обычной полярограммой. Точка пересечения волн не совпадает с $E_{1/2}$, следовательно, электродный процесс обратим не полностью. Об этом свидетельствует также то, что сила тока нижней части волны не зависит от h , ее температурный коэффициент ($2,6\%$ на 1°) значительно выше, чем у диффузионного тока IV ($1,25\%$ на 1°).

Потенциалы полуволн восстановления $E_{1/2}$ пиридиниевых солей зависят от концентрации деполаризатора C и h или t) капельного электрода. На рис. 2 представлена зависимость $E_{1/2}$ IV от $\lg C$ и $\lg t$ (а). Обе зависимости линейные, причем наклон прямой $E_{1/2} - \lg C$ составляет около $16,5$ мВ, а $E_{1/2} - \lg t$ вдвое больше, 33 мВ. Сдвиг $E_{1/2}$ к положительным потенциалам с ростом C и t объясняется согласно схеме Омпкина, изменением соотношения концентраций компонентов редокс-системы $I \rightleftharpoons II$ у поверхности электрода, вследствие большего увеличения скорости димеризации, чем скорости подачи I к электроду. Коутецкий и Мануш (¹⁴) теоретически разобрали случай, когда за обратимым электродным процессом следует быстрая димеризация образующихся продуктов. Из их расчетов для $i/i_{np} = 0,5$ получается следующее выражение:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{2,3 RT}{3nF} \lg(k_d Ct) - \frac{2,3 RT}{3nF} \lg 4, \quad (1)$$

где E_0 — нормальный редокс-потенциал системы, и k_d — константа скорости димеризации. Из уравнения (1) следует, что наклон прямой $E_{1/2} - \lg C$ при 5° и $n = 1$ должен составлять $19,7$ мВ, что довольно хорошо согласуется с опытной величиной $16,5$ мВ. Однако экспериментальное значение для наклона прямой $E_{1/2} - \lg t$ (33 мВ) значительно выше, чем величина $19,7$, даваемая уравнением (1). Столь сильный сдвиг $E_{1/2}$ IV с t , вероятно, вызван частичной необратимостью электродного процесса. Известно (¹⁵), что в случае полностью необратимого процесса $E_{1/2}$ смещается на ~ 59 мВ при изменении t в 10 раз, тогда как $E_{1/2}$ обратимой волны от t не зависит. Рассматриваемый электродный процесс представляет собой, повидимому, промежуточный случай, поэтому на сдвиг $E_{1/2}$ с t , происходящий из-за димеризации II, накладывается также еще и некоторое дополнительное смещение $E_{1/2}$ за счет неполной обратимости процесса.

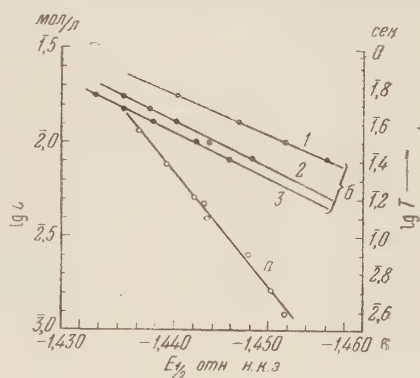


Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ волн IV от C_{IV} при $h = 50$ см (а) и от t при различных C_{IV} (б), 1 — $C_{IV} = 1,23$, 2 — $C_{IV} = 4,66$, 3 — $C_{IV} = 5,10 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оценить величину константы скорости димеризации можно следующим образом. При потенциале пересечения волны Фурье с обычной волной концентрации I и II у поверхности электрода равны между собой, т. $(C_S^*)_I = (C_S^*)_{II} = C_S^*$. Для dC^*/dt у электродной поверхности (принимая, что $D_I = D_{II}$) можно написать:

$$\frac{dC_S^*}{dt} = \frac{i^*}{nSF} = k_{d,h}(C_S^*)^2 + \frac{\kappa}{nSF} C_S^*,$$

где $k_{d,h}$ — гетерогенная константа скорости димеризации ($\text{см}^4/\text{моль} \cdot \text{сек}$). S — средняя поверхность электрода. Величина C_S^* приближенно равна $C_0(i_{\text{пр}} - i^*)/i_{\text{пр}}$, где C_0 — концентрация I в массе раствора. После подстановки значения C_S^* в (2) и преобразований находим:

$$k_{d,h} = \frac{2i^* - i_{\text{пр}}}{nSFC_0^2(1 - i^*/i_{\text{пр}})^2}.$$

При $C_0 = 4,66 \text{ мМ/л}$ ($= 4,66 \cdot 10^{-6} \text{ М/мл}$) имеем $i_{\text{пр}} = 10,8 \text{ мА}$ и $i^*/i_{\text{пр}} = 0,93$; используя эти значения, а также величину $S = 0,475 \text{ мм}^2$, из получаем $k_{d,h} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ см}^4/\text{мол} \cdot \text{сек}$. Обычная константа скорости k_d равна $k_{d,h}/\mu$, где $\mu = D^{1/2}/k_d'^{1/2}(C_S^*)^{1/2}$ — толщина реакционного слоя. Следовательно, $k_d \approx 1 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$. и $\mu = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Величину k_d можно приближенно оценить также и из уравнения (1), приняв, что $E_0 = E^* = -1,478 \text{ в}$. Экстраполируя $E_{1/2}$ к значению $t = 0$ (величина E^* в пределах ошибок опыта от t не зависит), получаем $C = 4,66 \text{ мМ}$, $E_{1/2} = -1,426 \text{ в}$. Подставляя эти данные в (1), находим, $k_d \approx 1,2 \cdot 10^8 \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$.

Московский химико-фармацевтический завод
«Акрихин»

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Tompkins (after S. Wawzonek), Anal. Chem., **21**, № 1, 64 (1949).
- ² E. Knobloch, Coll. Czech. ch. Comm., **12**, 407 (1947). ³ Я. Кута, И. Драб, Сборн. чехосл. хим. работ, **20**, 902 (1955).
- ⁴ E. Colichman, P. O'Donovan, J. A. C. S., **76**, 3588 (1954). ⁵ А. Н. Фрумкин, Е. П. Андреева, ДАН, **90**, 1593 (1953).
- ⁶ С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 615, 815. ⁷ А. Поздеева, Е. М. Гепштейн, ЖОХ, **22**, 2065 (1952).
- ⁸ Е. М. Скоб, Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., **15**, 1299 (1949). ⁹ С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, **87**, 805 (1952).
- ¹⁰ M. Fournier, C. R., **232**, 1673 (1951).
- ¹¹ G. Buchanan, R. Werner, Austral. J. Ch., **7**, 239, 312 (1950).
- ¹² I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 25 (1955). ¹³ I. Tachi, M. Okuda, E. Chem. Soc. Japan, **27**, 310 (1954).
- ¹⁴ J. Koutecký, V. Hanuš, Сборн. чехосл. хим. работ, **20**, No. 1, 124 (1955). ¹⁵ P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Internat. sci. Publ., N. Y.—L., 1954, 82. ¹⁶ D. Kern, J. A. C. S., **75**, 2473 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. МОКРУШИН и Ю. А. ВАРВАС

**ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА МЕЖФАЗНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 III 1956)

Согласно исследованиям А. Н. Фрумкина ⁽¹⁾, а также Г. В. Поля ⁽²⁾ и Кройта ⁽³⁾, двойной электрический слой полностью погружен в жидкость, так как в воздухе свободные ионы отсутствуют. Отсюда следует, что электрофорез дисперсных частиц поверхности жидкости (растворов) должен быть аналогичен электрофорезу в объеме.

Экспериментальное изучение электрофореза дисперсных частиц на поверхности жидкостей встречало ряд затруднений, главное из которых — создание поверхности свободной от загрязнений поверхностно-активными веществами. Гарди и Гарвей ⁽⁴⁾, наблюдая движения частиц графита на поверхности воды, констатировали беспорядочные тепловые движения частиц или даже отсутствие перемещений. Гарди и Гарвей сделали из этих опытов заключение, что поверхность воды покрыта «кожицей», которая совсем не двигалась, и что эта «кожица», т. е. поверхностный слой жидкости, аналогична стеклянной пластинке. Однако при исследовании в электрическом поле напряженностью 35 в/см Гарди заметил перемещение графитовых частиц на «кожице» и по их результирующему перемещению в сторону анода пришел к заключению, что поверхностная пленка имеет отрицательный заряд.

Л. И. Беляев ⁽⁵⁾ отметил, что электрофорез на поверхности раздела жидкость — воздух почти не имеет места. С. Г. Мокрушин ⁽⁶⁾, исходя из аналогии с коллоидными растворами, полагал, что тонкие диспергированные пленки должны были бы двигаться на поверхности растворов подобно коллоидным частицам при электрофорезе в объеме, однако в первых опытах не обнаружил такого движения; в последующих опытах ⁽⁷⁾ удалось заметить перемещение пленок сульфидов и гидроокисей металлов и ряда других дисперсных частиц. Опыты эти были плохо воспроизводимы, частицы двигались неравномерно, меняли направление движения или становились неподвижными, однако порядок средней подвижности частиц соответствовал электрокинетическому, т. е. $10^{-4} \frac{\text{см/сек}}{\text{в/см}}$. Н. В. Деменев ⁽⁸⁾, наблюдая электрофорез

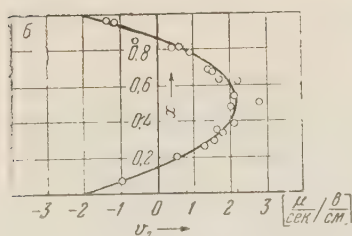


Рис. 1

тонких пленок благородных металлов, заметил распространение пленки металла в сторону анода. Германс⁽⁹⁾ на основании перемещения наблюдений нерастворимых порошков на поверхности дистиллированной воды сделал заключение о перемещении ее поверхностного слоя в электрическом поле.



а
Рис. 2



б
Рис. 3

О. Н. Григоров и Н. К. Барабанщикова⁽¹⁰⁾ показали, что явление электроосмоса имеет место и в условиях тонкой пленки жидкости, покрывающей поверхность твердого тела.

Из приведенного обзора следует, что вопрос об экспериментальном количественном определении электрофореза (подвижности и вычисления ζ -потенциала) недостаточно разработан.

Авторы после ряда реконструкций приборов пришли к выводу, что однозначное решение вопроса об электрофорезе может быть получено при применении «поверхностной микрокамеры», подобной микрокамерам, применяемым при изучении электрофореза и электроосмоса в коллоидных растворах⁽¹¹⁾.

На рис. 1 показана конструкция этой «поверхностной микрокамеры», где перемещение дисперсных частиц (пленок) происходит в щели, вырезанной в стеклянной пластинке, лежащей на поверхности раствора. Перемещение дисперсных частиц происходит в соответствующем градиенте потенциала, для наблюдения при помощи микроскопа и фотографировалось на пленку. Сначала делалась короткая выдержка, чтобы зафиксировать начальное положение частиц, а затем длительная, соответствующая времени электрофореза. По начальному по-

ложению частиц можно было судить о направлении движущихся частиц, по длине следов изображений частиц на пленке — о скорости и подвижности частиц.

Измерение длины следов частиц производилось под микроскопом после проявления кадров. Этот метод давал возможность определять скорости всех частиц, попавших в поле зрения. Так как ширина щели находилась в поле зрения, то, определяя расстояние частиц от стенок щели и применяя

Таблица 1

Метод исследования	ζ , мв	Источник
Электроосмос	{ -32,3 -55 -73	(12) (13) (14)
Исследования в микрокамере	{ -63 -32	(15) (16)
Электрофорез на поверхности раздела фаз	{ -54 -57	

уравнение Смолуховского, можно было вычислить электрофоретическую электроосмотическую скорость, а отсюда и ζ -потенциал частиц и стенок стеклянной щели.

На рис. 2 дан один из снимков электрофореза диспергированных пленок сульфида меди (а) и соответствующий ему график (б).

В табл. 1 показаны значения электрокинетического ζ -потенциала стекла дистиллированной воде. Из таблицы видно, что полученные нами значения ζ -потенциала соответствуют литературным данным.

В табл. 2 приведены средние значения ζ -потенциалов для диспергированных пленок сульфидов меди, свинца гидроокиси железа и для поверхности стекла щели. Из таблицы видно, что пленки сульфидов металлов имеют отрицательный знак, а пленки гидроокиси железа — положительный, т. е. их заряды соответствуют таковым в гидрозолях. Авторы на основании своих исследований полагают, что метод «поверхностной микрокамеры» дает возможность однозначно решить вопрос об электрофорезе и электроосмосе на поверхности раздела фаз жидкость — газ.

Таблица 2

Пленки	ζ пленки	ζ стекла
CuS	—10	—38
PbS	—16	—34
Fe(OH) ₃	+29	—39

Уральский

политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступило

14 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, А. И. Панкратов, ЖФХ, **12**, 549 (1938). ² Г. В. Толъ, Введение в современное учение об электричестве, 1931, стр. 276. ³ Н. R. Kruyt, ed.) Colloid Science, Amsterdam, 1952, p. 167. ⁴ W. B. Hardy, A. W. Harvey, Proc. Roy. Soc. London, B, **84**, 217 (1912). ⁵ Л. И. Беляев, ДАН, **15**, № 5, 253 (1937). ⁶ С. Г. Мокрушин, ЖФХ, **5**, 1032 (1934). ⁷ С. Г. Мокрушин, З. Г. Пенина, Колл. журн., **5**, 707 (1939). ⁸ Н. В. Деменев, Тр. Инст. хим. и металлург. УФАИ, в. I, 46, Свердловск (1948). ⁹ J. J. Hermans, Rec. trav. chim., **60**, 747 (1941) цит. по Chem. Abstr., 26629 (1943). ¹⁰ О. Н. Григоров, Н. К. Барабанщикова, ДАН, **93**, 89 (1953). ¹¹ R. Ellis, Zs. Phys. Chem., **78**, 321 (1912). ¹² D. R. Briggs, J. Phys. Chem., **32**, 641 (1928). ¹³ F. Fairbrother, M. Balkin, J. Chem. Soc., 397 (1931). ¹⁴ P. Tourila, Koll. Zs., **44**, 11 (1928). ¹⁵ R. Ellis, Zs. phys., Chem., **78**, 321 (1912). ¹⁶ Ю. А. Варвас, Кандидатская диссертация, Свердловск УПИ им. С. М. Кирова, 1955, стр. 55.

А. Б. ТАУБМАН и С. А. НИКИТИНА

**О РОЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧАСТИЦ ПЫЛИ С КАПЛЯМИ РАСТВОРОВ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ***

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 V 1956)

Основным мероприятием для улавливания силикозо- и антракозоопасной пыли в горнорудной и угольной промышленности в современной технике является применение воды путем мокрого бурения или орошения. В этих условиях наиболее рациональное и доступное средство повышения эффективности действия воды представляет использование пылесмачивающих поверхностно-активных добавок, которые в малых концентрациях значительно улучшают процесс улавливания пыли.

Наиболее тщательно поставленные испытания последних лет ⁽¹⁾ по проверке влияния смачивателей на пылеулавливание в производственных условиях, а также данные лабораторных исследований в пылевой камере показывают, что остаточная запыленность при использовании растворов смачивателей снижается по сравнению с чистой водой в 2—3 раза. На основании общих соображений ⁽²⁾ это действие может быть сведено к адсорбции поверхностно-активных молекул на границах раздела раствор — воздух и раствор — частица пыли, в результате чего резко снижается поверхностное натяжение растворов и на поверхности пылинок образуются гидрофильные адсорбционные слои, легко смачиваемые водой.

Однако детальный механизм влияния смачивателей на пылеулавливающее действие воды и роль в этом механизме отдельных физико-химических факторов оставались невыясненными. В значительной мере это вызывалось тем, что силикозоопасная пыль кварца и кварцсодержащих пород предельно гидрофильна и ее несмачиваемость водой проявляется лишь в динамических условиях кратковременного контакта пылинок и капли.

Из соображений ряда авторов вытекало, что в элементарном акте взаимодействия капель раствора и частиц пыли физико-химические факторы играют какой-либо роли, и вызываемое смачивателями повышение улавливания пыли связано только с увеличением числа соприкосновений частиц и капель в результате большего диспергирования капель воды при орошении витающей пыли ⁽⁴⁾ или пузырьков воздуха в пульпе при мокром бурении ⁽⁵⁾ вследствие снижения поверхностного натяжения растворов. Вызывалось также сомнение в реальности явления неполной динамической смачиваемости высокодисперсной пыли водой и неполное пылеулавливание объяснялось эффектом обтекания капель орошающей жидкости пылинками в результате которого вообще исключается контакт их друг с другом ⁽⁴⁾. В связи с этим цель данной работы состояла в установлении роли специфических гидрофилизующих свойств адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ и, тем самым, проверки обоснованности указанных точек зрения.

Пылеулавливающая способность воды и растворов смачивателей исследовалась в специальном капельном приборе путем нефелометрического опре-

* В работе принимала участие лаборант Е. Е. Мороз.

деления мутности суспензий пыли, образованных в результате захвата частиц витающей пыли каплями жидкости, свободно падающими в запыленном пространстве (⁶). Измерения с водой и растворами проводились одновременно в одном опыте таким образом, что из суммарного влияния смачивателей, связанного с увеличением дисперсности капель* и с изменением состава их поверхностного слоя, можно было выделить влияние последнего эффекта.

Если сравнительную эффективность (по отношению к чистой воде) растворов различных смачивателей характеризовать величиной отношения двух значений мутности для раствора и воды $E = M_1/M_v$, то для оценки суммарного эффекта E необходимо вести измерения в таких условиях, когда капли воды и раствора образуются из капилляров одного диаметра и, следовательно, при одном и том же исходном объеме жидкости их число и, соответственно, размер будут различны. Величина же адсорбционного эффекта ($E_{адс}$) может быть, очевидно, получена при использовании капель одинакового размера, образуемых из капилляров разного, специально подобранного диаметра. Исследованные образцы пылей разного минералогического состава — кварца, каменного угля и талька — фракционировались в самом приборе, дисперсность их регулировалась временем оседания частиц (при расчете его по формуле Стокса в предположении сферической формы частиц) и контролировалась микроскопическим путем. Фракции содержали частицы: для угольной пыли до 20 μ и для кварца и талька до 5 μ .

Концентрация пыли (по определению поточным ультрамикроскопом ВДК) составляла около 10^4 частиц в 1 см³, что для кварцевой пыли соответствует примерно 3—4-кратной величине санитарной нормы (2 мг/м³). В качестве поверхностно-активных добавок были применены коллоидные мылоподобные смачиватели ДБ, ОП-10, аэрозоль ОТ, РАС, а также изоамиловый спирт**.

В табл. 1 представлены результаты измерений величин E и $E_{адс}$, а также поверхностного натяжения растворов (σ ***). Как видно из этих результатов вопрос о механизме влияния поверхностно-активных веществ решается вполне однозначно. Величина $E_{адс}$, характеризующая адсорбционную часть суммарного эффекта, во всех случаях имеет положительное значение,

Таблица 1

Поверхностно-активные вещества	Концентрация раствора, %	σ , эрг/см ²	E	$E_{адс}$
Кварцевая пыль				
ДБ	0,10	28,0	2,60	2,20
ОП-10	0,25	31,8	1,57	1,14
ОП-7	0,25	29,0	1,62	1,25
ОП-25	1,0	—	1,71	1,30
Аэрозоль ОТ	0,1	34,0	2,92	2,50
РАС	1,0	38,5	2,86	2,20
Изоамиловый спирт	2,5	26,5	2,36	2,05
Сульфенол	0,05	34,0	1,15	—
Сульфенол в 0,01% растворе $CaCl_2$	0,5	33,2	1,43	—
	0,05	30,6	1,62	—

Угольная пыль

ДБ	0,1	28,0	2,50	1,90
ОП-10	0,25	31,8	1,43	1,14
РАС	1,0	38,5	2,94	2,43

Тальковая пыль

ОП-10	0,25	31,8	2,50	1,50
Аэрозоль ОТ	0,1	34,0	3,20	2,10

* Размер капель изменялся в зависимости от поверхностного натяжения жидкости в пределах 2—4 мм.

** Неионогенные технические препараты ДБ, ОП-7, ОП-10 и ОП-25 представляют собой полиэтиленгликолевые эфиры алкилированного фенола общей формулы $R-O(C_2H_4O)_n$, C_2H_4OH ; технические сульфенол и РАС относятся к группе алкиларилсульфонатов; аэрозоль ОТ представляет диоктиловый эфир сульфосантарисой кислоты.

*** Приведенные данные соответствуют статическим равновесным значениям поверхностного натяжения, измеренным двумя методами: вискозными каплями и счета капель при достаточно длительном времени формирования адсорбционных слоев, при котором кинетика этого процесса уже перестает влиять на поверхностное натяжение исследованных коллоидно-мицеллярных растворов (⁶).

откуда следует, что связанное с адсорбцией понижение поверхностного натяжения воды вызывает не только увеличение дисперсности капель растворов, но и специфический эффект изменения состава их поверхностных слоев, который, в конечном счете, и определяет различия в эффективности действия разных смачивателей.

Как и следовало ожидать, $E_{\text{адс}} < E$, однако доля влияния этого эффекта имеет решающее значение, так как $E_{\text{адс}}$ составляет 75—90% от величины E .

Пылеулавливающее действие свойственно всем классам поверхностно-активных веществ и проявляется весьма специфично в зависимости от коллоидно-химических особенностей их молекулярного строения. При этом оно связано с динамическими, а не статическими значениями поверхностного натяжения растворов, которые не характеризуют истинных смачивающих свойств неравновесных адсорбционных слоев в динамических условиях контакта пылевых частиц и капель, вследствие наличия резко выраженной кинетики их формирования (7). Влияние коллоидно-химических факторов проявляется также, например, во влиянии на эффективность действия смачивателей добавок электролитов. Из данных для сульфанола следует, что незначительная добавка CaCl_2 , усиливая мицеллообразование этого вещества, позволяет получить эффект с 0,05% раствором больший, чем с 0,5% раствором без добавки. Вместе с тем, пылеулавливающее действие смачивателей проявляется на пылях независимо от их смачиваемости в статических условиях — на предельно гидрофильном кварце, на плохо смачиваемом угле и на гидрофобном тальке.

Все сказанное позволяет считать, что неполная динамическая смачиваемость высокодисперсных частиц пыли каплями воды доказана экспериментально и что причина неполного пылеулавливания связана не с эффектом обтекания (влияние которого должно сказываться совершенно одинаковым образом на пылеулавливании каплями, как растворов, так и чистой воды), а затрудненностью образования периметра смачивания на твердой поверхности в динамических условиях кратковременного столкновения частиц и капель. Это подтверждается также тем, что динамическая несмачиваемость пыли обнаруживается не только при орошении витающей пыли, но и в условиях мокрого бурения, где эффект обтекания вообще отсутствует*.

Адсорбционные слои растворов смачивателей, вследствие своего гидрофилизующего действия облегчают образование периметра смачивания на частицах и раствор оказывается способным уловить те из них, которые чистой водой не улавливаются.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Барон, Борьба с силикозом, Сборн. 2, 71 (1955). ² W. Cumming, W. Massie, P. Ritchie, J. Appl. Chem., 2, № 7, 413 (1952). ³ П. А. Ресбиндер, Н. Н. Серб-Сербина, С. А. Кордюкова, Борьба с силикозом, Сборн. 1, 57 (1953). ⁴ С. С. Духин, В. М. Каганер, Горн. журн., № 11, 51 (1954). ⁵ В. И. Класен, В. М. Борисов, Горн. журн., № 3, 25 (1949). ⁶ А. Б. Таубман, С. А. Никитина, Борьба с силикозом, Сборн. 2, 61 (1953). ⁷ А. Шварц, Д. Перри, Поверхностно-активные вещества, ИЛ, 1953, стр. 259. ⁸ Б. В. Дерягин, П. С. Прохоров, ДАН, 54, 511 (1946).

* Возможно, значительную роль в явлении неполной динамической смачиваемости высокодисперсной пыли водой играет та же причина, которая вызывает эффект неслияния двух капель — повышенное давление пара жидкости в узком зазоре между частицей и каплей, образующимися при их столкновении (8).

Е. В. БУДНИЦКАЯ, И. Г. БОРИСОВА и А. Г. ПАСЫНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА АКТИВНОСТЬ ЛИПОКСИДАЗЫ ИЗ СОИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 20.IV 1956)

Для изучения биологического действия радиации важно исследовать ее влияние на растворы белков, протеидов⁽¹⁾, а также отдельные ферментные системы. Биохимические реакции, которые происходят при действии ионизирующих излучений, изучены еще недостаточно, особенно мало исследованы связанные с облучением процессы ферментативного окисления липидов, ненасыщенных жирных кислот и других соединений, приводящих, по различным данным, к образованию токсических веществ⁽²⁻⁴⁾.

Известно, что инактивация ферментных систем при воздействии облучений идет более легко в живом организме вследствие того, что нарушается слаженность процессов биологического обмена веществ⁽⁵⁾. Отмечено также, что различные ферменты растений обладают неодинаковой радиочувствительностью⁽⁵⁻⁶⁾. Однако воздействие радиации на липоксидазу до настоящего времени не исследовалось, тогда как можно предполагать именно ее участие в образовании токсических диффундирующих веществ, представляющих собой, по данным некоторых авторов, перекиси ненасыщенных жирных кислот^(2, 10, 11).

В связи с этим представлялось интересным изучение влияния радиации на ферментную систему, окисляющую ненасыщенные жирные кислоты, — липоксидазу, исследование активности которой в различных растительных объектах уже было проведено ранее^(12, 13).

Экспериментальная часть

Исследование проводилось с липоксидазой, выделенной из семян сои урожая 1952 г. Водную вытяжку липоксидазы получали следующим образом⁽¹⁴⁾. 10 г соевой муки предварительно обезжиривали петролейным эфиром, затем экстрагировали 50 мл дистиллированной воды в течение часа, при встряхивании. После центрифугирования прозрачный, слегка опалесцирующий раствор использовали для определения активности находящегося в нем фермента. Активность липоксидазы определялась двумя методами.

Манометрический метод определения активности липоксидазы в аппарате Варбурга основывался на измерении количества кислорода, поглощенного при окислении липоксидазой натриевой соли линолевой кислоты, применяемой в качестве субстрата. Линолевая кислота была нами получена из свежего льняного масла путем омыления на холоду 10% спиртовым раствором КОН, последующей перегонки ненасыщенных жирных кислот в вакууме при 160° (4 мм рт. ст.) и вымораживания при —20°; показатель преломления линолевой кислоты $n_D^{20} = 1,4698$ совпадал с приведенным в литературе⁽¹⁴⁾. Для определения активности липоксидазы брали 0,3 мл водного экстракта фермента и 1 мл натриевой соли линолевой кислоты (которая готовилась непосредственно перед опытом путем растворения рассчитанного количества линолевой кислоты в 0,1 *н* растворе NaOH из рас-

чета содержания линолевой кислоты в количестве 1 мг в 1 мл. Продолжительность опытов составляла, как правило, 60 мин. при температуре 26,6°.

Второй метод определения активности липоксидазы был основан на энзиматическом окислении каротина в присутствии линолевой кислоты, причем количество каротина; окисленного в стандартных условиях необлученным ферментом, принималось за 100%; этот метод более подробно описан в ранее выполненной работе (12).

При помощи этих двух методов была установлена зависимость активности липоксидазы от воздействия рентгеновского излучения, источником которого служила близкофокусная трубка БФ (90 кв, 5 мА, λ 0,6 Å)

Таблица 1

Влияние облучения на активность концентрированного экстракта липоксидазы из семян сои *

Доза облучения в тыс. г	Активность липоксидазы в % окисленно о каротина			
	Время после облучения, час.			
	1	6	24	48
Необлуч. фермент	100	100	100	100
20	99,5	94,1	96,6	85,4
40	99,1	100	99,5	84,0
60	99,5	100	97,9	87,7
100	97,9	95	98	86,0

* Активность липоксидазы определялась по методу окисления каротина. Температура опыта 24—25°, pH 7,6; количество фермента 0,1 мл. Приведены средние данные из 2 серий опытов, проведенных с 3—4 параллельными определениями.

Таблица 2

Влияние облучения на активность разбавленного раствора липоксидазы *

Доза облучения в тыс. г	Активность липоксидазы в % окисленного каротина		
	Время после облучения, час		
	1	6	24
Необлуч. фермент	100	100	100
20	93,6 $\pm$ 13	93,3 $\pm$ 13	70,5 $\pm$ 1,5
40	92,4 $\pm$ 12	83,3 $\pm$ 10	68,2 $\pm$ 3,5
60	87,0 $\pm$ 13	76,3 $\pm$ 13	68,8 $\pm$ 4,6
100	86,0 $\pm$ 12	66,0 $\pm$ 9	63,8 $\pm$ 0,5

* Активность липоксидазы определялась по методу окисления каротина. Температура опыта 24—25°, pH 7,5; количество взятого фермента 0,5 мл. Приведены средние данные из 3 серий опытов, проведенных с 3—4 параллельными определениями.

с интенсивностью излучения около 8000—10000 г/мин. Облучению подвергали исходный водный раствор липоксидазы, затем тот же раствор, разведенный в 5—7 раз, и, наконец, сухой препарат липоксидазы, полученный методом вакуумной сушки при 3° концентрированного экстракта из соевой муки. 2 мл раствора помещали в чашечку из плексигласа и облучали различными дозами. Во время облучения раствор охлаждался проточной водой. Активность облученной липоксидазы определялась через 1, 6, 24 и 48 час. после воздействия излучения. Данные опытов приведены в табл. 1, 2, 3.

В табл. 1 даны результаты опытов, проведенных с концентрированными экстрактами липоксидазы из семян сои.

Как видно из табл. 1, облучение концентрированного экстракта фермента дозами до 100 тыс. г существенно не изменило активности липоксидазы. Небольшая инактивация наблюдается лишь по истечении 48 час., вероятно, в результате вторичных изменений, происходящих в облученных растворах фермента. В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных с разбавленными в 5—7 раз растворами липоксидазы.

Из данных табл. 2 следует, что липоксидаза, находящаяся в разбавленном растворе, инактивируется значительно сильнее при воздействии облучения.

Аналогичные результаты были нами получены при определении активности липоксидазы в разбавленном растворе манометрическим методом (табл. 3).

Следует отметить, что проведенные в каждой серии опытов параллельные определения обоими методами давали хорошие совпадения, в пределах де-

сятых долей процента; поэтому колебания средних данных для различных серий опытов, приведенные в табл. 2 и 3, объясняются различиями в препаратах липоксидазы и дозиметрии излучений.

Таблица 3

Влияние облучения на активность разбавленного раствора липоксидазы *

Доза облучения в тыс. г	Активность липоксидазы в % поглощенного кислорода		
	Время после облучения, час.		
	1	6	24
Необлуч. фермент	100	100	100
20	110,0±12	107,0±10	84,0±4
40	93,5±2	100,0±5	77,0±8
60	86,7±3,4	90,6±8	71,0±7
100	80,6±0,3	88,4±8	73,0±8
180	76,6±5,6	76,0±5	69,0±16

* Активность липоксидазы определялась манометрическим методом. Температура опыта 26,6°; pH 6,5; количество взятого фермента 0,3 мл. Приведены средние данные из 2 серий опытов, проведенных с 3 параллельными определениями.

Данные табл. 2 и 3 могут быть выражены в виде логарифмической зависимости активности липоксидазы от дозы облучения, графически изображенной на рис. 1, где на оси абсцисс отложены дозы (в тыс. г), а на ординате — натуральный логарифм относительной активности липоксидазы (через 1 час после облучения). Линейный характер полученной логарифмической кривой (с учетом данных статистической обработки) указывает на одноактный механизм инактивации липоксидазы при действии рентгеновского излучения.

Далее было проведено облучение сухого препарата липоксидазы, полученного при помощи вакуумной сушки, из экстракта семян сои. 10—20 мг сухого препарата после облучения растворяли в 2 мл дистиллированной воды и затем производили определение изменения активности при помощи манометрического метода. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Логарифмическая зависимость активности сухого препарата липоксидазы от дозы облучения представлена по данным табл. 4 на рис. 2. Из рис. 2 видно что инактивация сухого препарата липоксидазы под действием излучений в логарифмическом масштабе также имеет линейный характер, т. е. подчиняется одноактному механизму. Это позволяет произвести расчет размеров молекул липоксидазы, инактивируемых действием излучений. Величина

Таблица 4

Влияние облучения на активность сухого препарата липоксидазы *

Доза облучения в тыс. г	Активность липоксидазы в % поглощенного кислорода через 24 часа после облучения	$\ln \frac{N}{N_0}$
Необлуч. фермент	100	0
200	90,8±3,0	-0,03647
		-0,12696
400	88,3±2,4	-0,09821
		-0,15180
800	83,2±2,6	-0,15203
		-0,21551
1600	65,8±4,1	-0,35696
		-0,46644

* Активность липоксидазы определялась манометрическим методом. Температура опыта 26,6°; pH 6,5; количество взятого фермента 0,3 мл. Приведены средние данные 2 серий опытов, проведенных с 2—3 параллельными определениями.

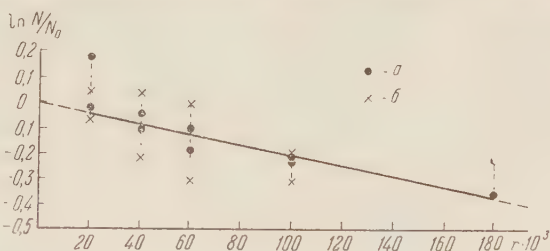


Рис. 1. Логарифмическая зависимость активности липоксидазы от дозы облучения. а — манометрический метод; б — метод окисления каротина (средние данные всех серий опытов, проведенных через 1 час после облучения)

инактивационной дозы, при которой сохраняется 37% исходной активности фермента, определенная путем экстраполяции кривой на рис. 2, составляет $3,5-4 \cdot 10^6$ г, что соответствует $4 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{12} = 6,4 \cdot 10^{18}$ ионизаций в 1 мл или одной ионизации на $\frac{1}{6,4 \cdot 10^{18}} = 1,56 \cdot 10^{-19}$ мл.

При наличии одноактного механизма инактивации одна ионизация при инактивационной дозе может быть отнесена к инактивации одной молекулы фермента. Поэтому, приравнявая объем одной молекулы фермента к $1,56 \cdot 10^{-19}$ мл, получим для ее массы (при обычной плотности 1,3) $1,56 \cdot 10^{-19} \cdot 1,3 = 2,02 \cdot 10^{-19}$ г, откуда молекулярный вес фермента должен составлять $2,02 \cdot 10^{-19} \cdot 610^{23} \approx 120\,000$. Единственное произведенное до сих пор определение молекулярного веса липоксидазы по методу ультрацентрифугирования приводило к значению 102 000 (16). Учитывая ошибки

в дозиметрии излучений и в определении активности фермента, можно считать оба значения молекулярного веса (102 000—120 000) достаточно близкими. Следует отметить, что при радиационном методе определения молекулярного веса не требуется столь высокой чистоты исследуемого препарата как при определении другими методами, что для ряда работ с биохимически активными веществами имеет существенное значение.

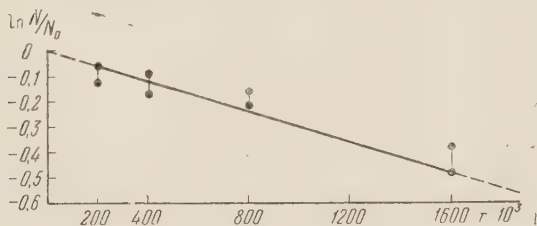


Рис. 2. Логарифмическая зависимость активности сухого препарата липоксидазы от дозы облучения (средние данные двух серий опытов через 24 часа после облучения)

Из сопоставления рис. 1 и 2 видно, что величина инактивационной дозы для разбавленных растворов липоксидазы примерно в 5 раз ниже, чем для сухих препаратов (около 500 тыс. г вместо 3,5—4 млн. г), что количественно характеризует более высокую устойчивость липоксидазы в сухом состоянии.

Таким образом, липоксидаза из семян сои *in vitro* является весьма устойчивым к действию ионизирующего излучения ферментом, инактивирующимся по механизму одноактной реакции. Установление этого обстоятельства представляет существенный интерес при последующем изучении воздействия облучений на липоксидазу и ее субстраты в организме различных растений.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Г. Пасынский, Сборн. докл. на сессии Академии наук по мирному использованию атомной энергии, Засед. Отд. биол. наук, 1955.
- 2 Б. Н. Тарусов, Тез. докл. 8-го Всес. съезда физиологов, биохимиков, фармакологов, 1955, стр. 599.
- 3 В. Л. Кротович, А. А. Бундель, Биохимия, 10, № 3, 216 (1945).
- 4 S. Kaneda, H. Sakai, Ishii, J. Biochem., 42, 5, 561 (1955).
- 5 Н. М. Сисакян, Сборн. Действие облучения на организм, Докл. на междунар. конфер. в Женеве по мирному использованию атомной энергии, 1955, стр. 137.
- 6 В. П. Нилова, Тр. по прикл. бот., ген. и сел., сер. III, 14, 109 (1936).
- 7 A. Sussman, J. cell. compar. Physiol., 42, 2, 273 (1953).
- 8 C. V. Ramarrishnen, K. T. Jacob, J. Am. Oil Chem. Soc., 31, No. 6, 270 (1954).
- 9 W. Powell, E. Pollard, Rad. Res., 2, No. 2, 109 (1955).
- 10 А. С. Мочалина, Тез. докл. на Всес. конфер. по медиц. радиологии, 1956.
- 11 Г. П. Груздев, Тез. докл. на Всес. конфер. по медиц. радиологии, 1956.
- 12 П. А. Колесников, ДАН, 71, № 6, 1085 (1950).
- 13 Е. В. Будницкая, Биохимия, 20, в. 5, 611 (1955).
- 14 J. A. Blein, J. Hawthorn, J. P. Todd, J. Sci. Food-Agr., 4, 580 (1953).
- 15 A. Frenkel, B. Stoneburner, C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 63, 1483 (1941).
- 16 R. Holman, S. Bergström, Adv. Enzymol., 8, 425 (1948).

З. С. КАГАН

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА УРЕАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК И ЭКСТРАКТОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 IV 1956)

При изучении уреазы у некоторых видов азотобактера было обнаружено ⁽¹⁾, что уреазная активность клеток в фосфатном буфере значительно выше, чем в малеиновом. Между тем имеются указания ⁽²⁻⁴⁾, что кристаллическая уреазы, а также очищенные препараты фермента подавляются фосфатным буфером, а малеиновый является для них инертным. На основе изучения кинетики гидролиза различных концентраций мочевины и определения константы Михаэлиса K_M было признано ⁽²⁾, что подавление уреазы фосфатным буфером носит конкурентный характер.

Точно так же неочищенный препарат уреазы, полученный нами из водного экстракта соевой муки осаждением ацетоном ⁽⁵⁾, был менее активен в фосфатном буфере pH 6,4, чем в малеиновом буфере с тем же pH (см. рис. 1). Это особенно резко проявлялось при низких концентрациях мочевины, что согласуется с теорией конкурентного ингибирования ⁽²⁾.

Уреазная активность определялась по скорости освобождения NH_4^+ из смеси 1 мл испытуемой пробы с 1 мл буферного раствора, содержащего 2% мочевины, за 2 часа при 20° в парафиновых чашках для диффузионного микроопределения NH_4^+ ⁽⁶⁾.

Сравнение ферментативной активности суспензий клеток *Azotobacter agilis*, *A. chroococcum*, *Proteus vulgaris* (штаммы получены из Института микробиологии АН СССР) и *Micrococcus ureae* (штамм выделен В. И. Любимовым ⁽⁷⁾) показало универсальный характер зависимости уреазной активности бактериальных клеток от состава буферного раствора (см. табл. 1). Штаммы азотобактера и *M. ureae* выращивались в аэрируемой культуре ⁽⁸⁾ на синтетической среде, а *P. vulgaris* — на мясо-пептонном агаре.

Аналогичные опыты были проведены с бесклеточными экстрактами *P. vulgaris*, полученными путем растирания трехкратно промытых клеток с измельченным стерильным песком; последующего отделения остатков клеток центрифугированием при 6000 об/мин и фильтрования экстракта через мембранный бактериальный фильтр.

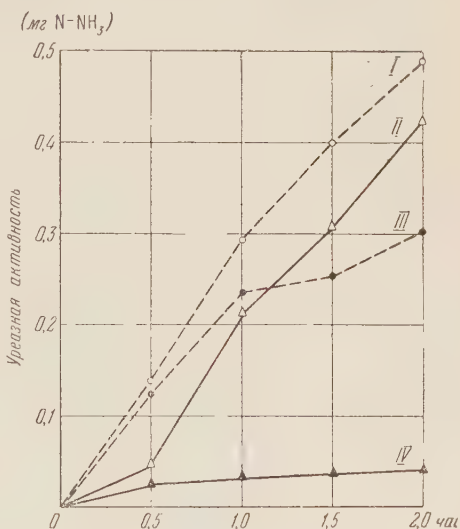


Рис. 1. Зависимость активности уреазы из соевой муки от состава буферного раствора. I — малеиновый буфер pH 6,4, 1% мочевины в реакционной смеси; II — фосфатный буфер pH 6,4, 1% мочевины; III — малеиновый буфер, 0,1% мочевины; IV — фосфатный буфер, 0,1% мочевины

Ферментативная активность таких экстрактов, как и препарата уреазы из соевой муки, оказалась в фосфатном буфере значительно ниже, чем в малеиновом (см. табл. 2).

Таблица 1

Уреазная активность бактериальных суспензий в различных буферных растворах (суспензии азотобактера и *P. vulgaris* содержали 1 мг общего N в 1 мл, а суспензия *M. ureae* — 1 млрд клеток в 1 мл)

Виды бактерий	Фосф. буфер pH 6,4 (°)	Малеин. буфер pH 6,4 (°)
<i>A. agilis</i>	0,701	0,660
<i>A. chloosocum</i>	0,602	0,435
<i>P. vulgaris</i>	6,487	3,481
<i>M. ureae</i>	0,014	0,007

Таблица 2

Уреазная активность клеток и экстрактов *P. vulgaris*. Суспензия и экстракт содержали 1 мг общего N в 1 мл

Длительность опыта, час.	Суспензия клеток		Экстракт из клеток	
	фосф. буфер pH 6,4	малеин. буфер pH 6,4	фосф. буфер pH 6,4	малеин. буфер pH 6,4
0,5	1,672	1,204	0,286	0,571
1,0	3,315	2,06	0,429	1,215
1,5	4,889	2,907	1,143	—
2,0	6,487	3,481	1,270	—

Таким образом, по отношению фермента к составу буферного раствора, бактериальная уреаз не отличается от фермента растительного происхождения.

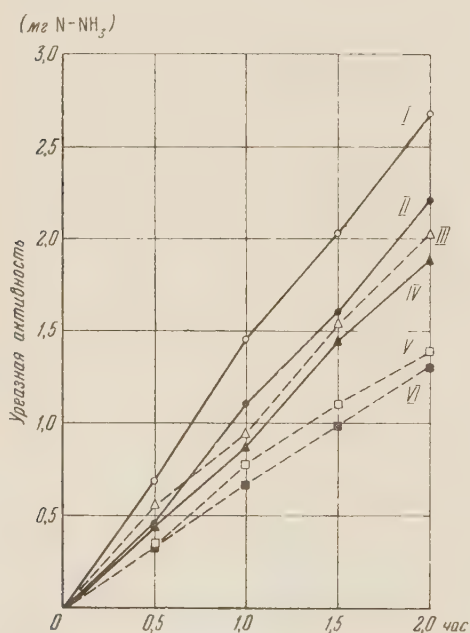


Рис. 2

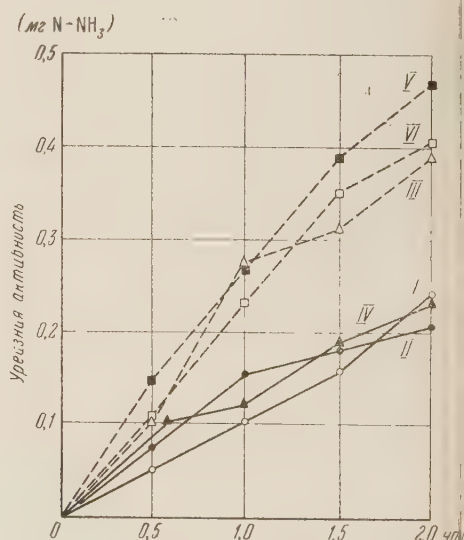


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость уреазной активности суспензии клеток *Proteus vulgaris* от состава буферного раствора. I — фосфатный буфер; II — фосфатный буфер, пониженное pO_2 ; III — малеиновый буфер; IV — фосфатный буфер, $5 \cdot 10^{-4}$ M 2,4-динитрофенола; V — малеиновый буфер, пониженное pO_2 ; VI — малеиновый буфер, 2,4-динитрофенол. 1 мл суспензии содержал 1 мг общего N

Рис. 3. Зависимость уреазной активности экстракта из клеток *P. vulgaris* от состава буферного раствора. Обозначения те же, что на рис. 2. 1 мл экстракта содержал 1 мг общего N

Были поставлены опыты, в которых дыхание суспензии клеток *P. vulgaris* и экстрактов из них подавлялось путем почти полного удаления O_2 из окружающей атмосферы, а окислительное фосфорилирование — добав-

ением 2,4-динитрофенола (в конечной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М). В первом случае в наружном кольце чашки Конвея парафиновыми перегородками отделялась камера, в которую наливался 25% раствор пирогаллола в 40% NaOH. Через 6—8 час. после герметизации чашек приплавлением стеклянных крышек, при помощи медицинского шприца в чашки вводилось по 1 мл суспензии или экстракта. Результаты (см. рис. 2 и 3) показывают, что добавление 2,4-динитрофенола или почти полное удаление O_2 снижало уреазную активность клеток в обоих буферных растворах, но не влияло на активность экстрактов.

Ферментативная активность цельной бактериальной клетки зависит от активности фермента и скорости проникновения в нее субстрата. Скорость проникновения связана с общим обменом веществ в клетке, в первую очередь дыханием (¹⁰⁻¹²), и требует затраты клеткой энергии (¹³). Влияние состава буферного раствора на ферментативную активность цельных клеток, как видно из результатов приведенных опытов, тесно связано с процессами, обеспечивающими проникновение в клетку молекул мочевины. Одним из таких процессов являются реакции окислительного фосфорилирования, оставляющие энергию, необходимую для проникновения субстрата в клетку. (Необходимо указать, что уреазы у бактерий является внутриклеточным ферментом (⁷).)

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Любимов, З. С. Каган, ДАН, 99, № 5, 854 (1954). ² K. M. Hargison, C. Niemann, J. Biol. Chem., 177, No. 2, 601 (1949). ³ G. B. Kistiakowsky, P. C. Mandeldorf et al., J. Am. Chem. Soc., 74, No. 20, 5015 (1952). ⁴ G. B. Kistiakowsky, W. H. R. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 75, No 4, 866 (1953). ⁵ А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по физиологии растений, М., 1951. ⁶ Н. П. Мешкова, С. Е. Северин, Практикум по биохимии животных, М., 1950. ⁷ В. И. Любимов, Микробиология, 24, № 2, 30 (1955). ⁸ В. И. Любимов, Микробиология, 23, № 5, 584 (1954). ⁹ D. B. Sumner, Methoden Fermentforsch., 2, 1987 (1941). ¹⁰ Д. А. Сабинин, Физиологические основы питания растений, М., 1955. ¹¹ W. J. V. Osterhout, J. gen. Physiol., 35, No. 4, 579 (1952). ¹² H. Davson, J. F. Danielli, The permeability of natural membranes, 2 ed., Cambridge, 1952. ¹³ Физиология бактерий, ИЛ, М., 1954.

Н. П. КОЗЬМИНА, В. Н. ИЛЬИНА и Л. А. БУТМАН

КЛЕЙКОВИДНЫЕ БЕЛКИ ЗЕРНА РЖИ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 10 IV 1956)

Питательная ценность и мукомольно-хлебопекарные свойства зерн
злаков в значительной степени зависят от количества и свойств содержа
щихся в нем белковых веществ (^{1,2}). Наличие в пшенице белков, способных
при добавлении воды набухать, образуя упругий эластичный студень клей
ковины, обуславливает возможность получения хорошо разрыхленного
легко усвояемого хлеба. На протяжении многих десятилетий считалось, что
клейковину способна формировать только пшеница. Работами П. Шибаева
(³) и М. Самсонова (⁴) было доказано наличие клейковины в зерне ячменя
и некоторых других злаков. Особенно много клейковинных белков соде
жится в семенах некоторых видов пырея (*Agropyrum glaucum*, *A. elongatum*), гибриды которого с пшеницей

Таблица 1

Содержание азота во фракциях, извлеченных из ржаной и пшеничной муки различными растворителями

Образец	Общий азот в % к сыр. весу	Азот растворимой фракции в % от общего азота		Азот нерастворимой фракции в % от общего азота
		K ₂ CO ₃ 5%	Спирт 70%	
Ржаная мука 1	2,09	17,2	39,3	42,5
Ржаная мука 2	2,75	28,3	40,2	31,5
Пшеничная мука	2,20	15,9	43,6	40,5

также отличаются высокой способностью к накоплению белковых веществ (⁵). Но вопрос о клейковине р оставался все еще неясным. Сообщение П. Шибаева (^{6,7}) о получении клейковины путем прямого отмытия из ржаной муки не было подтверждено другими исследователями. Однако вскоре после опубликования работ Шибаева появились сообщения Кеннингхема, Геддеса и Андерсона (^{8,9}) о том, что им удалось получить ржаную клейковину путем экстрагирования белков слабыми органическими кислотами, т. е. методом, предложенным Лузена (¹⁰) для извлечения пшеничной клейковины.

В настоящем исследовании мы поставили задачей проверить данные этих авторов и уточнить условия формирования клейковины ржи.

Материалом для работы служили образцы муки зольностью 0,79 и 1,02% полученных размолотом ржи сорта Изумрудная на лабораторной мельнице. Общее содержание азота в них и азота белков, растворимых в различных растворителях, представлено в табл. 1, в сравнении с теми же данными для пшеничной муки.

В первой серии опытов для извлечения клейковинных белков применялась методика Лузена в модификации Кеннингхема, Геддеса и Андерсона. После предварительного удаления водорастворимых веществ навеска муки заливалась 0,01*N.* муравьиной кислотой и после 10-минутного энергичного встряхивания центрифугировалась. Полученную опалесцирующую жидкость фильтровали через стеклянную вату и осторожно нейтрализовали насыщенным раствором Са(ОН)₂. При рН 5,8—6,0 выпадал обильный осадок, отделившийся затем от раствора центрифугированием. Полученный так

путем препарат представляет собой типичный клейковинный студень, но слабый и малоэластичный.

Точное определение величины выхода этой сырой клейковины затруднительно, так как из нее трудно отжать избыточную влагу. В различных опытах количество сырой клейковины, осажденной из муравьинокислого раствора, колебалось от 5,3 до 9,3 % веса муки. Влажность студня также сильно варьирует — от 70 до 86,9%, выход сухой клейковины — от 1,03 до 1,76% веса муки, при содержании белка ($N \times 5,7$) в сухом веществе в пределах 77—91% (табл. 2).

Однако этот слабый, легко растяжимый студень при дальнейшем осторожном промывании резко изменяется. С водой уходит некоторое количество крахмала и много растворимых в воде углеводов, в основном слизей. По мере промывания студень становится все более связным и эластичным, превращаясь, наконец, в настоящую крепкую клейковину, тождественную пшеничной, с удельной растяжимостью 0,02 см/мин. По влажности (66,7%) эта клейковина значительно ближе к пшеничной, чем исходный, осажденный из раствора препарат. Полученный в этих опытах незначительный выход, еще не доказывает, что содержание

Таблица 2
Количество и состав клейковины ржи и пшеницы

Образец	Выход клейковины, вес. %		Влажность, %	Азот в % к сух. весу	Белок в % к сух. весу
	сырой	сухой			
Ржаная мука 1	6,50	1,10	75,20	16,07	91,00
Ржаная мука 1	3,10	1,03	66,70	14,88	84,82
Ржаная мука 2	5,26	1,76	69,40	13,29	77,46
Препарат белков ржи	202,00	58,00	70,00	16,63	94,80
Пшеничная мука	25,10	8,70	65,40	15,00	88,90

клейковины во ржи значительно ниже, чем в пшенице. Из табл. 1 видно, что глиадиновая фракция составляет около 40% всех белков ржаной муки, а общее содержание клейковинных белков (т. е. общий белок муки за вычетом растворимых в 5% K_2SO_4 белков)—около 80%. Следовательно, в исследованном образце при содержании клейковинных белков 9,5% выход сырой клейковины мог бы достигать 21% веса муки. Однако при обработке муки 0,01 *N* муравьиной кислотой в растворе переходит лишь около 30% клейковинных белков, а при нейтрализации выпадает лишь половина растворенной фракции. Дальнейшее осаждение клейковинных белков из этого раствора может быть достигнуто добавлением нейтральных солей, например хлористого натрия. Вопрос об условиях полного растворения и осаждения клейковинных белков ржи нуждается, следовательно, в дальнейшем изучении.

Таблица 3
Анализ препаратов белков ржи и пшеницы

Препарат	Общий азот в % к сух. весу	Белок ($N \times 5,7$) в % к сух. весу	Азот растворимой фракции в % от общего азота		Азот нерастворимой фракции в % от общего азота
			K_2SO_4 5%	спирт 70%	
Из ржаной муки	12,15	69,40	6,00	59,50	34,50
Из пшеничной муки	16,50	94,18	5,80	48,30	46,60

прос об условиях полного растворения и осаждения клейковинных белков ржи нуждается, следовательно, в дальнейшем изучении.

Во второй серии опытов клейковинные белки выделялись из ржаной муки методом Гесса⁽¹⁾. Суспендированная в смеси бензола с хлороформом (удельный вес 1,38) мука центрифугировалась в течение 10—15 мин. при 3000 об/мин и оставшаяся во взвешенном состоянии тонкая муть отделялась от осадка в делительную воронку. При добавлении некоторого количества эфира взвешенные частицы оседали; их переводили на фильтр, промывали эфиром и высушивали в эксикаторе. Полученный препарат представлял собой тонкий порошок, содержащий 12,15% азота или 69,4% белка. Исследование его в электронном микроскопе показало, что он состоит из частиц белка, аналогичных белкам эндосперма, расположенным между зернами

крахмала (Zwickelprotein), полученным Гессом из пшеничной муки; среди этих белковых частиц попадаются единичные крахмальные зерна. Полученное при трехкратном извлечении количество препарата составляет 3,1% веса муки.

Приведенный в табл. 3 анализ этого препарата показывает, что главную массу его белковой фракции составляют клейковинные белки — растворимый в 70% спирте глиадин и нерастворимый глютенин. Аналогичный препарат, полученный из пшеничной муки, содержит больше белка, но по сумме клейковинных белков его белковая фракция близка к первому препарату; по соотношению глиадина и глютеина белки пшеницы и ржи отличаются между собой не больше, чем в клейковинных белках пшеницы различных районов произрастания (¹²).

При замешивании с водой изолированные из ржаной муки описанным методом белковые вещества быстро образуют упругое и эластичное тесто, из которого легко отмывается клейковина, по своим физическим свойствам неотличимая от пшеничной; в процессе отмывания почти не ощущается слизистости, характерной для ржаного теста. Выход сырой клейковины составляет 202—208% по отношению к весу препарата, сухой 50—60%, как и можно было ожидать, учитывая высокое содержание в нем клейковинных белков.

Проведенная работа показала возможность получения клейковины ржи двумя способами.

Первый из них заключается в растворении клейковинных белков слабыми органическими кислотами и последующем осаждении их при нейтрализации. Значение предварительной обработки муки водой, вероятно, заключается в удалении большей части слизи, препятствующих слипанию отдельных частиц гидратированных белков в связный студень (¹³).

Второй путь получения ржаной клейковины заключается в извлечении белков фракционированием частиц муки по удельному весу в безводной среде. В этом случае также несомненно происходит удаление большей части слизистых веществ, которые попадают во фракцию, содержащую крахмальные зерна.

Результаты нашей работы полностью подтвердили способность белков ржи формировать настоящий клейковинный комплекс, а следовательно и близость их к белкам пшеницы. Вместе с тем эти данные экспериментально обосновывают высказанную Фелленбергом (¹³) гипотезу о том, что главным препятствием к образованию связной клейковины в ржаном тесте является наличие в ржаной муке значительного количества слизистых веществ.

Применение описанных выше методов извлечения белковых веществ способных формировать клейковинный комплекс, открывает большие возможности для изучения зерна тех злаков, для которых еще не решен вопрос о наличии в них клейковины.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт зерна и продуктов его переработки

Поступило
10 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Козьмина, В. Кретьевич, Биохимия зерна и продуктов его переработки, 1951. ² Н. Козьмина, Зерноведение, 1955. ³ П. Шибаетов, Селекц. и семеновод., № 6 (1936). ⁴ М. Самсонов, Селекц. и семеновод., № 11 (1936). ⁵ Н. Цицян, Пшенично-пырейные гибриды, 1951. ⁶ П. Шибаетов, Клейковина ячменя, 1945. ⁷ П. Шибаетов, Клейковина в зерне ржи и ячменя, 1948. ⁸ D. Cunningham, J. Anderson, Cereal Chem., 27, 344 (1950). ⁹ D. Cunningham, W. Geddes, J. Anderson, Cereal Chem., 32, 91 (1955). ¹⁰ C. Lusepa, Cereal Chem., 27, 167 (1950). ¹¹ K. Hess, Koll. Zs., 136, 84 (1954). ¹² Н. Козьмина, А. Попцова, Тр. Томск. инст. технол. зерна, 2, 8 (1936). ¹³ T. Fellenberg, Mitt. Lebensmitt. Unters., 10 (1920).

С. М. ПРОКОШЕВ и **А. К. РОМАНОВА**

ФТОРАЦЕТАТНОЕ ТОРМОЖЕНИЕ ДЫХАНИЯ И ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 18 V 1956)

За последнее десятилетие в изучении ферментативных процессов цикла ди- и трикарбоновых кислот получил применение новый специфический ингибитор — фторацетат, являющийся довольно сильным ядом для животных. Таким же сильным токсическим действием обладают метиловый и этиловый эфиры монофторуксусной кислоты. Установлено, что тормозящее действие фторацетата на трикарбоновый цикл локализовано в звене, примыкающем к лимонной кислоте. Рядом исследований (¹, ²) установлено, что фторацетат, подобно ацетату, способен конденсироваться с оксалоацетатом, образуя фторцитрат, который проявляет специфическое ингибирующее действие по отношению к аконитазе. Лишь в последнее время в литературе стали появляться сообщения о применении фторацетата для изучения трикарбонового цикла в растительной ткани, хотя в области биохимии животной клетки этот реактив уже получил широкое применение.

В связи с этим мы считали полезным использовать этот новый ценный способ изучения трикарбонового цикла применительно к ткани клубней и листьев картофеля в дополнение к нашим предыдущим исследованиям, проведенным другими методами (³, ⁴).

Синтез фторацетата был осуществлен нами по методу К. Грышкевич-Трохимовского и сотр. (⁵)*.

Реакционная смесь, содержащая 250 мл метилового эфира монохлоруксусной кислоты (т. кип. 130°), предварительно высушенного над гранулированным CaCl_2 , и 149 г фтористого калия, прокаленного в муфеле при 300°, нагревалась во вращающемся автоклаве емкостью на 500 мл в течение 10 час. при 190—200°. Жидкий продукт реакции декантировался и разгонялся на эффективной фракционировочной колонке.

Метиловый эфир монофторуксусной кислоты представляет собой бесцветную подвижную жидкость с запахом, напоминающим запах этилацетата. Т. кип. 104—105°.

Допуская, в соответствии с имеющимися литературными данными, что токсическое действие этого эфира обязано собственно фторацетату, легко образующемуся в условиях живой ткани путем гидролитического распада эфира, мы провели наши биохимические исследования с метилфторацетатом (МФАц). Прежде всего было испытано влияние этого препарата на дыхание ломтиков клубней картофеля. Опыты проводились в аппарате Варбурга по методике, описанной для опытов с применением малоната (⁴). Полное торможение поглощения O_2 и выделения CO_2 ломтиками клубней картофеля обнаружено при 0,05 М концентрации ингибитора. Добавка в этих условиях 0,65 М растворов сукцината или фумарата на некоторое время задерживает проявление ингибирующего действия МФАц на поглощение O_2 (табл. 1).

* Авторы приносят искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории акад. И. Л. Кнунианца, оказавшим содействие при проведении синтеза фторацетата.

При меньших концентрациях МФАц (0,020—0,025 М) в первые 15—30 мин. опыта обычно наблюдается некоторая активация поглощения O_2 , сменяющаяся затем резким, практически полным торможением. Интересно отметить, что торможение выделения углекислоты, как правило, обнаруживается с первых же минут воздействия МФАц.

Таблица 1

Влияние сукината и фумарата на фторацетатное торможение поглощения O_2 ломтиками клубней картофеля (в μ л O_2 за 30 мин. на 1 г свежего материала)

Время от начала опыта (мин.)	Контроль	0,05 М МФАц	0,05 М МФАц + 0,05 М сукинат	0,05 М МФАц + 0,05 М фумарат
30	19,6	0,0	24,1	37,2
60	23,6	0,0	17,9	19,4
90	23,7	0,0	7,4	0,0

Таблица 2

Влияние МФАц на дыхание листьев картофеля (продолжительность опыта 60 мин.)

Концентрация МФАц (мол)	В % от контроля		Дыхат. коэффци.
	поглощение O_2	выделение CO_2	
0,01	80,0	30,1	0,43
0,02	30,2	10,2	0,39

Бэррон и сотр. (6) также показали торможение поглощения O_2 ломтиками клубней картофеля в присутствии фторацетата.

Постановка опытов по влиянию МФАц на дыхание листьев картофеля несколько отличается от описанного выше метода, применявшегося для ломтиков клубней. Из листовых пластинок, вырезались диски диаметром 0,7 см. Навески дисков по 0,5 г инфильтрировались 0,01 или 0,02 М растворами фторацетата. Контролем служили диски листьев, инфильтрированные дистиллированной водой.

Таблица 3

Влияние цитрата на фторацетатное торможение дыхания листьев картофеля (средние из двух опытов; продолжительность опытов 1 час)

Инфильтрировано	Погл. и выдел. газа (μ л за 1 час на 0,5 г свеж. материала)		Дыхат. коэффци. в конце 1-го часа
	поглощение O_2	выделение CO_2	
H_2O (контроль)	194,4	205,2	1,05
0,01 М МФАц	158,4	77,8	0,49
0,01 М МФАц + 1 М цитрат	166,2	193,6	1,16

По окончании инфильтрации диски помещались в основное пространство сосуда Варбурга и добавлялось по 3 мл того раствора, которым были инфильтрированы данный образец. При определении поглощения O_2 центральный стаканчик заполнялся 0,2 мл 20% КОН, а при определении суммарного дыхания — 0,2 мл дистиллированной воды. Определение дыхания производилось при 30°.

Прежде всего мы испытали влияние двух концентраций МФАц на дыхание листьев. При использовании метода инфильтрации торможение по-

глощения кислорода обнаруживается с обеими испытанными концентрациями МФАц уже в первые минуты опыта.

Из данных табл. 2 видно, что при концентрации МФАц 0,01 М поглощение O_2 снижается на 20%, тогда как при удвоении концентрации ингибитора торможение поглощения O_2 достигает 70%. Как и в случае кусочков клубней, торможение выделения CO_2 уже с первых минут опыта значительно превышает торможение поглощения O_2 . В результате этого дыхательный коэффициент снижается в среднем наполовину. Оказалось даже, что при совместной инфильтрации 0,01 М МФАц и 0,1 М цитрата торможение поглощения O_2 несколько снижается, а выделение CO_2 достигает уровня контроля (табл. 3). Снятие цитратом фторацетатного торможения дыхания листьев картофеля вполне понятно, исходя из конкурентного характера тормозящего действия фторацетата.

Предыдущими исследованиями было установлено, что при хранении на воздухе нарезанных кусочков картофеля происходит своеобразный процесс раневого превращения лимонной кислоты в яблочную (⁷, ⁸). Было интересно исследовать, какое влияние на эту реакцию будет оказывать МФАц, если его ввести в кусочки путем инфильтрации. Опыт проводился в следующем виде.

Таблица 4

Влияние инфильтрации 0,01 М фторацетата на раневое превращение органических кислот в кусочках клубней картофеля

До или после хранения в атмосфере, лишенной CO ₂	Инфильтровано	Органич. кислоты в мг на 1 г сыр. веса			В % от исходного		
		лимонная	яблочная	сумма	лимонная	яблочная	сумма

Сорт Лорх

До хранения	H ₂ O	2,95	0,63	3,58	100,0	100,0	100,0
После хранения	H ₂ O	2,16	2,10	4,26	73,2	333,3	119,0
	МФАц	3,09	1,63	4,72	104,7	258,7	131,8

Сорт Берлихинген

До хранения	H ₂ O	3,77	0,63	4,40	100,0	100,0	100,0
После хранения	H ₂ O	2,75	0,93	3,68	72,9	147,6	83,6
	МФАц	3,12	0,58	3,70	82,8	92,1	84,1

Четыре 5-граммовые навески кусочков клубней картофеля инфильтрировались дистиллированной водой и две раствором МФАц. Две из четырех навесок, инфильтрованных водой, немедленно по окончании инфильтрации растирались в ступке в присутствии 0,5 мл 23% H₂SO₄ и помещались в аппараты Сокслета для экстракции органических кислот эфиром. Оставшиеся 4 навески помещались в эксикатор над 15% NaOH и по прошествии двух суток обрабатывались, так же как первые две. Содержание лимонной кислоты определялось пентабромацетоновым методом с последующим колориметрированием окрашивания, развиваемого в присутствии Na₂S. Содержание яблочной кислоты колориметрически определялось динитрофенилгидразиновым методом (⁸, ⁹).

Таблица 5

Изменение содержания лимонной кислоты при инкубации ломтиков клубней картофеля с фторацетатом

	Продолжит. и температур. инкубации	Лимонная кислота в мг на 1 г сыр. веса
--	------------------------------------	--

Сорт Лорх

До инкубации	—	—	2,78
После инкубации	40 ч., 30°	Буфер pH 4,7	2,38
		+ 0,01 М МФАц	2,63

Сорт Берлихинген

До инкубации	—	—	2,10
После инкубации	24 ч., 37°	Буфер pH 4,7	1,59
		+ 0,01 М МФАц	2,96

Из полученных данных (табл. 4) видно, что МФАц либо полностью (сорт Лорх) тормозит раневое снижение содержания лимонной кислоты, либо весьма существенно, примерно наполовину, его снижает (сорт Берлихинген). В такой же мере МФАц тормозит раневое накопление яблочной кислоты. Результаты этих опытов, в дополнение к предыдущим нашим данным, подтверждают, что раневое превращение органических кислот в растительных тканях, повидимому, связано с различным изменением активности отдельных звеньев ферментативной системы трикарбонового цикла.

Эти данные подтверждаются также опытом с инкубацией тонких ломтиков клубней картофеля в растворе фторацетата. Из табл. 5 видно, что снижение содержания лимонной кислоты, происходящее при инкубации ломтиков картофеля, сильно задерживается в присутствии 0,01 М раствора МФАц.

Были поставлены также опыты по влиянию инфильтрации 0,01 М раствора МФАц на взаимопревращение лимонной и яблочной кислот в листьях

Таблица 6
Влияние 0,01 М МФАц на изменение содержания органических кислот в листьях картофеля

Обработка листьев	Мг орг. кислот на 100 г сух. материала			Отно- шение кислот	
	лимонная	яблочная	сумма лимонной и яблоч- ной		
Сорт Лорх					
Исходные	H ₂ O	5,3	20,3	25,6	0,26
После экспозиции	H ₂ O	15,9	11,9	27,8	1,34
	0,01M				
	МФАц	24,4	8,4	32,8	2,90
Сорт Берлихинген					
Исходные	H ₂ O	10,5	44,2	54,7	0,24
После экспозиции	H ₂ O	33,8	22,1	55,9	1,53
	0,01M				
	МФАц	53,1	9,2	62,3	5,77

Обнаружено, что при хранении срезанных листьев при комнатной температуре содержание лимонной кислоты возрастает приблизительно втрое при эквивалентном исчезновении яблочной кислоты (табл. 6). Аналогичное явление установлено при томлении листьев табака ⁽¹⁰⁾ и сушке листьев хлоропсиса ⁽¹¹⁾.

Введение в листья картофеля МФАц способствует заметному ускорению исчезновения яблочной кислоты при еще более интенсивном нарастании содержания лимонной кислоты, причем эквивалентность превращения яблочной кислоты в лимонную нарушается. Отношение кислот лимонная: яблочная увеличивается в 10—20 раз по сравнению с исходным и в 2—3 раза по сравнению с соотношением органических кислот в листьях, инфильтрованных водой, после хранения их в течение суток.

Полученные нами при изучении влияния фторацетата на обмен органических кислот в листьях и клубнях картофеля данные подтверждают активное участие фермента аконитазы в таких важнейших физиологических процессах, как дыхание и реакция растительной ткани на повреждение.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Peters, Proc. Roy. Soc., B **139**, 143 (1952).
- ² J. Morrison, R. Peters, Biochem. J., **58**, No. 3, 473 (1954).
- ³ С. Прокошев, А. Минина, Биохимия, **19**, № 1, 104 (1954).
- ⁴ С. Прокошев, А. Романова, ДАН, **106**, № 3, 508 (1956).
- ⁵ К. Грышкевич-Трохимовский, А. Споржинский, Е. Внух, Химия фтора, Сборн. 3, ИЛ, 1952.
- ⁶ E. Varon, G. Link et al., Arch. Biochem. **28**, No. 3, 376 (1950).
- ⁷ С. Прокошев, Е. Петровиченко, ДАН, **74**, № 5, 983 (1955).
- ⁸ G. Pucher, A. Wakeman, H. Vickery, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**, 244 (1941).
- ⁹ C. Hargreaves, M. Abrahams, H. Vickery, Anal. Chem., **23**, No. 3, 467 (1951).
- ¹⁰ А. Шмук, Химия табака и махорки, М., 1943.
- ¹¹ С. Прокошев, В. Баранова, А. Медников, ДАН, **102**, № 5, 985 (1955).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. ГОНЧАРОВ

О ХРОМШПИНЕЛИДАХ В ОТРАБОТАВШЕМ СВОДОВОМ МАГНЕЗИТОХРОМИТОВОМ ОГНЕУПОРЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 III 1956)

В шихту магнезито-хромитовых огнеупоров входит обожженный магнезит ($\sim 70\%$) и хромитовая руда ($\sim 30\%$), состоящая главным образом из хромшпинелида непостоянного состава $R''OR_2''O_3$, где $R_2''O = FeO, MgO$; $R_2''O_3 = Cr_2O_3 = Al_2O_3, Fe_2O_3$. Огнеупоры, содержащие хромшпинелиды, обладают своеобразной способностью разбухать под воздействием магнитной окиси железа при достаточно высокой температуре. Природа этого теоретически и практически очень важного явления, свойственного шпинелям вообще, остается пока не установленной.

В службе сводовый магнезито-хромит претерпевает существенные изменения в составе и свойствах вследствие поглощения им окислов железа из печного пространства и одностороннего нагрева ($\sim 1800^\circ$). Внешне это выражается в зональности (см. табл. 1).

Стойкость магнезито-хромита в сводах обусловлена сложным комплексом факторов, в числе которых его фазовым превращениям принадлежит первостепенное значение. Однако исследования в этой области, имеющие своей конечной целью улучшение качества сводового огнеупора, не привели еще к однозначным результатам и прежде всего в отношении главной фазы, т. е. хромшпинелидов.

Одни зарубежные авторы ⁽¹⁾ указывают, что при рассмотрении под микроскопом зерен хромшпинелида (хромита) из рабочей зоны огнеупора обнаружено изменение зерен и увеличение их размеров (разбухание). Другие ⁽²⁾ сообщают совершенно противоположные сведения, хотя одновременно с этим показывают, что хромшпинелиды из различных зон отработавшего кирпича различаются по составу. Вместе с тем, в иностранной литературе отмечается, что рентгенографически не удастся установить изменений в хромшпинелидах разных зон ⁽³⁾.

Б. В. Иванов ⁽⁴⁾, впервые изучавший под микроскопом отечественный магнезито-хромит, сообщает о разложении зерен хромита, которое выражается в интенсивной черной окраске примыкающего к ним периклаза, что, собственно, нельзя рассматривать как прямое доказательство разложения. Микроисследования в отраженном свете не устанавливают признаков изменения зерен хромита в рабочей зоне ⁽⁵⁾.

В данной работе, в отличие от цитированных, была предпринята попытка исследовать хромшпинелиды при помощи комплекса методов. Химический состав взятых образцов зонального магнезито-хромитового кирпича после службы в сводах двух мартеновских печей показан в табл. 1.

Данные табл. 1 подтверждают установленные закономерности изменения химического состава кирпича по зонам.

Микроскопическое исследование в проходящем и отраженном свете приводит к заключению, что зерна хромита (хромшпинелида) не претерпевают сколько нибудь существенных изменений и не различаются друг от друга во всех зонах.

Хромшпинелиды были выделены из всех зон кирпича путем одночасовой обработки их материала 20%-соляной кислотой на кипящей водяной бане с последующей обработкой остатка 5%-содой (для удаления SiO_2). Хромшпинелиды при этом преимущественно остаются в нерастворимом остатке и частично разлагаются наряду со всеми другими фазами (периклаз, ортосиликаты и др.).

Таблица 1

Химический состав сводового магнезито-хромитового кирпича (в %) *

	Кирпич 3 после 297 плавок			Кирпич 7 после 286 плавок		
	зоны и их мощность					
	I неизме- ненная, 110 мм	II пере- ходная, 50 мм	III рабочая (горячая) 20 мм	I неизме- ненная, 134 мм	II пере- ходная, 45 мм	III рабочая (горячая), 45 мм
SiO ₂	4,26	7,81	2,27	3,77	6,63	3,03
Fe ₂ O ₃	6,92	5,62	35,82	5,13	5,30	19,30
FeO	1,56	2,74	6,94	1,88	2,31	6,08
Al ₂ O ₃	5,98	6,44	4,61	5,48	5,31	5,85
Ca O ₃	11,22	8,95	5,95	10,33	8,12	8,32
Mg O	1,55	8,43	3,43	1,81	7,53	5,41
CgO	68,56	59,94	41,24	71,69	65,02	52,19

* Аналитик Л. Д. Демидова.

Содержание MgO остается более или менее постоянным. Если не иметь в виду зону III кирпича 3, то сказанное о MgO можно распространить и на Al_2O_3 . Полученная химическая характеристика хромшпинелидов в общих чертах совпадает с характеристикой, приведенной в работе (?).

Из отношений $R''\text{O} : R_2'''\text{O}_3$ следует, что состав хромшпинелидов довольно близко отвечает формуле $R''\text{OR}_2'''\text{O}_3$. Однако необходимо указать, что в хромшпинелидах всех зон находится закись железа, повторные определения которой были не воспроизводимыми. Количество FeO составляет ориентировочно около $1/6$ от суммарного $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$. После соответствующей поправки отношений $R''\text{O} : R_2'''\text{O}_3$ во всех хромшпинелидах, за исключением одного (зона III кирпича 3), окажется некоторый избыток $R''\text{O}$ против формулы $R_2'''\text{OR}_2'''\text{O}_3$, что нередко наблюдается в искусственных и природных шпинелях.

Согласно рентгенограммам, полученным в камерах с $R = 33,31$ мм значения d для одних линий хромшпинелидов последовательно возрастают от I к III зоне, а для других остаются постоянными. С целью уточнения этих данных, в частности значений a_0 , были получены рентгенограммы

Химический состав хромшпинелидов приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, величина нерастворимых остатков значительно сокращается от I к III зоне, что обусловлено закономерным изменением химического состава хромшпинелидов и следовательно, неодинаковой их устойчивостью. В общем содержание Cr_2O_3 убывает и Fe_2O_3 возрастает в направлении от I к III зоне. Особенно отчетливо это наблюдается при переходе от II к III зоне.

Таблица 2

Химический состав выделенных хромшпинелидов (в %) *

	Кирпич 3			Кирпич 7		
	зоны					
	I неиз- менная	II пере- ходная	III рабочая	I неиз- менная	II пер- ходная	III рабочая
Нераств. ост. в % к ис- ходн. навеске	28,10	22,79	8,11	24,12	19,91	16,84
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}^{**}$	21,69	18,52	46,21	18,99	20,69	28,05
Al_2O_3	18,10	22,99	11,71	20,81	23,65	22,48
Cr_2O_3	37,98	34,62	20,47	37,56	32,29	29,06
MgO	21,53	23,87	21,58	22,61	23,37	20,41
$\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3$	0,94	1,04	0,99	0,98	1,01	0,86

* Аналитик Л. Д. Демидова.

** Определенные как Fe_2O_3 .

материала и хромшпинелидов зон I и III в камерах ВРС с $R = 71,82$ мм. Определения a_0 хромшпинелидов помещены в табл. 3, в которой для удобства сравнения хромшпинелиды каждой зоны имеют соответствующее обозначение: I и III.

Таблица 3

Значения постоянной решетки a_0 хромшпинелидов I и III зоны (в Å)*

	Образцы							
	Кирпич 3				Кирпич 7			
	исходн. материал зон		хромшпинелиды, выделен. из зон		исходн. материал зон		хромшпинелиды, выделен. из зон	
	I	III	I	III	I	III	I	III
Хромшпинелид I	8,277	—	8,273	8,272	8,261	8,259	8,264	8,268
Хромшпинелид III	—	8,374	—	8,335	—	8,346	—	8,323

* Определения произведены И. М. Цариковской.

Рост величины a_0 от I к III зоне, наряду с данными табл. 2, говорит о том, что исходный хромшпинелид I претерпевает в зонах II и III изменение своего состава за счет взаимодействия с окислами железа, поглощаемыми огнеупором в службе. Нахождение в зоне III наряду с хромшпинелидом II хромшпинелида I свидетельствует о том, что некоторая часть хромшпинелида I сохраняется, т. е. не реагирует с окислами железа. Возможно, что в кирпиче это была центральная часть более крупных зерен хромита.

Отсутствие хромшпинелида I в зоне III кирпича 3 и его нахождение в хромшпинелидах, выделенных из этой зоны, объясняется тем, что относительное количество хромшпинелида I во втором случае резко возрастает по сравнению с первым (см. табл. 1 и 2).

Основываясь на приведенных выше данных, взаимодействие исходного хромшпинелида во II и III зонах кирпича, с поглощаемыми им окислами железа можно представить как замещение окиси хрома окисью железа и окиси магния закисью железа в результате образования твердых растворов между хромшпинелидом I, магнетитом и магнезиоферритом.

Установленная химико-аналитическими и рентгенографическими данными активность хромшпинелида руды не согласуется с его инертностью по данным микроскопического исследования. Для устранения этого противоречия необходимо допустить, что в работающем сводовом огнеупоре изменение состава исходного хромшпинелида происходит вследствие диффузионных процессов без каких-либо признаков, улавливаемых под микроскопом на его зернах.

Ленинградский
институт огнеупоров

Поступило
23 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Huggill, A. T. Green, Trans. Brit. Ceram. Soc., **37**, 7, 279 (1938).
T. F. Berry, W. C. Allen, R. B. Snow, J. Am. Cer. Soc., **33**, 4, 121 (1950).
S. Zerkass, H. M. Davis, J. Am. Cer. Soc., **29**, 1, 15 (1946). ⁴ Б. В. Иванов,
ит. по Д. Н. Полубояринову, Тр. III Всесоюзн. совещ. по огнеупорн. матер., Изд. АН СССР,
1947, стр. 126. ⁵ А. Т. Клейнберг, Огнеупоры, № 2, 76 (1951).

П. А. ТЕСНЕР

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 III 1956)

При коксовании углей, наряду с основным процессом превращения угольной шихты в пластическое состояние и образования углеродного скелета, происходит вторичный процесс разложения на раскаленном полукоксе коксе углеводородов, переходящих в газовую фазу. В результате этого выход кокса повышается и, как правило, оказывается выше, чем в лабораторных условиях ⁽¹⁾, где этот вторичный процесс идет в значительно меньшей степени.

Общепринятая схема образования дополнительного или вторичного кокса (-) сводится к представлению о глубокой полимеризации непредельных углеводородов, образующихся при пиролизе и постепенном обуглероживании получающихся при этом жидких и твердых продуктов. На основании полученных нами результатов по исследованию процесса роста углеродной поверхности при разложении на ней различных углеводородов ⁽³⁾ можно утверждать, что процесс образования вторичного кокса имеет совершенно другой механизм. Это процесс прямого разложения активированных молекул углеводородов, находящихся в газовой фазе, идущий по всей поверхности полукокса и кокса, доступной для этих молекул. В результате этого процесса на поверхности кокса образуется слой углерода, построенный из псевдокристаллитов графита ⁽⁴⁾, расположенных примерно параллельно поверхности, на которой они образуются. Никакой процесс полимеризации и последующего коксования продуктов полимеризации не может привести к образованию подобной структуры. Законы роста этого внешнего слоя углерода также отличаются от законов, управляющих образованием основного углеродного скелета, и соответствуют найденным нами законам роста углеродной поверхности. Скорость роста прямо пропорциональна концентрации углеводорода, имеет высокий температурный коэффициент и в значительной степени тормозится образующимся при реакции водородом.

Таким образом, законы образования внешних слоев коксового вещества существенно отличаются от законов образования внутреннего скелета, построенного из полукокса, который образовался в результате термического разложения угля, перешедшего в пластическое состояние. Толщина этого внешнего углеродного слоя зависит от удельной поверхности вещества, на котором он образуется, т. е. от удельной поверхности и характера пористости полукокса. Чем выше удельная поверхность полукокса и кокса, тем меньше толщина слоя. Эта величина должна иметь порядок нескольких десятков атомных расстояний.

Высказанные представления имеют не только принципиальное, но и практическое значение. Действительно, количество образующегося на поверхности кокса углерода разложения составляет 5—10% общего веса кокса. Если принять во внимание, что этот углерод не является некоторым равномерно распределенным компонентом кокса, а покрывает тонким слоем всю его поверхность, то станет понятным, что многие свойства кокса могут с

ественно зависеть, а иногда и целиком определяться свойствами этого поверхностного слоя, которые отличаются от свойств основной массы кокса.

В настоящей работе приводятся некоторые экспериментальные результаты, подтверждающие этот вывод.

1. На рис. 1 приведена микрофотография, на которой одновременно сняты два образца гранулированной канальной сажи при 20-кратном увеличении. Гранулы одного образца (на рис. 1 — слева) были подвергнуты обработке при температуре 800° в атмосфере паров бензола ⁽³⁾, в результате чего частицы сажи покрылись слоем углерода толщиной 8—10 атомных расстояний (общий привес навески сажи после обработки 42,5%). Гранулы другого образца (на рис. 1 — справа) обработке не подвергались. На фотографии ясно видно, что гранулы обработанной сажи имеют блестящую поверхность и очень похожи на шарики из кокса, в то время как необработанные гранулы кажутся темными. Этот результат показывает, что оптические свойства кокса никак не связаны со свойствами первоначальной угольной пыли и определяются вторичными процессами образования твердого углерода из углеводородов газовой фазы. Из-за различия структуры внешних и более глубоких слоев коксового вещества анализ результатов рентгеновского исследования структуры кокса в значительной мере осложняется, и к результатам его следует относиться с осторожностью.

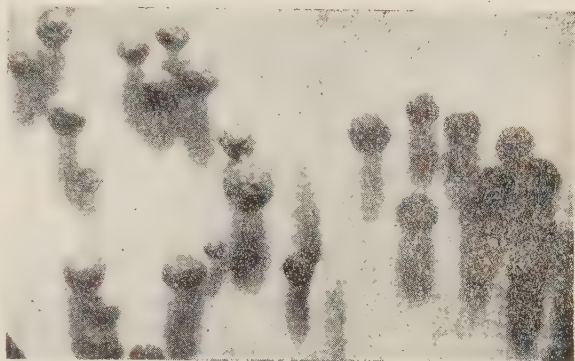


Рис. 1

2. При неудачной конструкции печей для производства сажи из природного газа иногда на стенках печи образуются большие куски твердого углеродистого продукта, по внешнему виду похожие на металлургический кокс. Получение такого продукта вместо сажи объясняется тем, что неразложившийся природный газ имеет возможность касаться стенок печи, нагретых до 1200 — 1300° , на которых оседает сажа, в результате чего сажа цементируется образующимся при разложении углеводородов природного газа твердым углеродом и превращается в описываемый «кокс».

Понятно, что образование «кокса» в этом случае происходило целиком за счет разложения углеводородов на поверхности и прочность его определяется только прочностью твердого углерода, образующегося из углеводородов газовой фазы.

3. Для прямой экспериментальной проверки степени упрочнения материала при образовании слоя углерода разложения был проведен следующий опыт. Электроугольные стержни размером $60 \times 15 \times 15$ мм³ были подвергнуты термической обработке в атмосфере бензола при температуре 850 — 880° . Степень покрытия углеродом определялась взвешиванием стержней на аналитических весах до и после опыта и регулировалась продолжительностью обработки и температурой. После обработки была испытана прочность стержней на изгиб. Полученные результаты приведены в табл. 1 и показывают значительное повышение прочности в результате такой обработки. Несмотря на то, что количество образовавшегося углерода не превышало 0,3% по отношению к весу стержня.

На основании этих результатов мы считаем весьма вероятным, что повышение прочности полукокса при превращении его в кокс в основном объясняется упрочняющим действием слоя углерода, образующегося в результате разложения на его поверхности углеводородов газовой фазы.

Следует указать также, что гранулы канальной газовой сажи, которые до обработки при легком нажатии пальцем превращаются в мягкую сажу после описанной в п. 1 обработки превратились в твердые, похожие на драбники, с трудом разрушаемые шарики.

Другие важные свойства кокса должны также в сильной мере зависеть от свойств поверхностного слоя углерода. Совершенно несомненно, например, что низкая реакционная способность кокса определяется только свойствами внешнего углеродного слоя и сравнительно малой удельной поверхностью кокса, которая значительно меньше удельной поверхности полукокса. При этом уменьшении удельной поверхности, происходящее при превращении полукокса в кокс, также объясняется процессом образования углерода из углеводородов газовой фазы, который приводит к постепенному блокированию микропор полукокса ⁽⁵⁾.

Дальнейшие исследования в области изучения механизма коксования и свойств кокса должны учитывать наличие указанных двух процессов и различие физико-химических свойств наружных и внутренних слоев коксового вещества.

Таблица 1

Т-ра в °С	Колич. образ- ства ш. угле- рода, вес. %	Увелич. прочн. стержня на изгиб, %
850	1,2	22
870	2,3	38
900	2,0	46
880	1,2	28

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
20 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Григорьев, О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. Изд. АН СССР, 1954. ² П. С. Лебедев, Кокс и химия, 11, 3, 1 (1941). ³ П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, 87, 821 (1952); Тр. ВНИИГАЗ, Переработка и транспорт природных газов, 1953, стр. 3. ⁴ A. H. White, L. H. Germer, J. Chem. Phys., 9, 492 (1941). ⁵ Б. А. Онусайтис, Н. П. Юрьевская, Изв. АН СССР ОТН, № 7, 881 (1947).

О. М. АНАСТАСЬЕВА и Е. Е. МИГАЧЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ ПЕСТРОЦВЕТОВ МЕЗОЗОЯ ЮГО-ЗАПАДА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 13 IV 1956)

На территории юго-западной окраины Русской платформы довольно широко распространены пестроцветные отложения проблематического возраста, вскрытые разведочными скважинами в районе Равы-Русской, Нестерова, Каменки Бугской, Угнова, Великих Мостов, Краснограда и др. Они слагают толщу пород мощностью до 140 м, которая до сих пор относилась к перми, пермо-триасу и более древним отложениям (^{1,2,4,5,7}) и считалась лишенной органических остатков. Большое количество геологических материалов, собранных нами за последние годы, дает возможность обосновать возраст этих пестроцветных образований.

В кровле пестроцветных образований залегают верхнеюрские карбонатные и сульфатно-карбонатные породы мощностью до 300 м. Петрографическое исследование последних позволило нам выделить среди них следующие разновидности пород: органогенно-обломочные и детритусовые, оолитовые и псевдооолитовые (водорослевые), пелитоморфные, зернистые и доломитизированные известняки; доломиты с прослоями и линзами ангидрита и ангидрито-доломитовых брекчиевидных и вкрапленных пород, редкие и маломощные прослои мергелей и аргиллитов.

В верхней половине этих карбонатных отложений были встречены *Turbo pusillus* Alth., *Nerinea mariae* Orb., *N. cf. ursicinensis* var. *minima* Gurow, *Modiola cf. tulipaea* Lam., *Pecten* sp., *Stylophora* cf. *Neumayeri* Alth. (определение С. И. Пастернака, М. И. Ямниченко), фораминиферы *Pseudocyclammina* sp., *Spirophtalmidium* sp. (aff. *carinatum* K. et Zw.), *Sp. sp.* (aff. *birmenstorfiensis* K. et Zw.), *Cristellaria* sp. (aff. *münsteri* Roemer), *Spirillina* sp., *Conicospirillina basiliensis* Mohler, *Discorbis* sp. (aff. *speciosus* Dain), *Nautiloculina oolithica* Mohler (определение Л. Г. Дайн), позволяющих отнести вмещающие их породы к верхней юре, титону (?), кимериджу и верхнему оксфорду (лузитану). Здесь же в большом количестве встречаются в шлифах обломки мшанок, кораллов и водорослей.

Местами же на северо-востоке области развития верхней юры пестроцветные отложения перекрываются непосредственно или сеноманским глауконитовым песчаником или же известковистыми отложениями турона.



Рис. 1. Схема распространения верхнеюрских пестроцветных отложений на юго-западной окраине Русской платформы. 1 — область распространения пестроцветов верхней юры, 2 — скважины, вскрывшие верхнюю юру и подстилающий ее карбон, 3 — скважины, в которых обнаружена юрская флора

Залегают пестроцветные отложения несогласно на размытой поверхности глинистых и песчано-слюдистых сланцев среднего карбона, а в районе Равы-Русской — на сложно дислоцированных плотных аргиллитах верхнего силура.

Пестроцветная толща представлена чередованием глин, аргиллитов, алевролитов, кварцевых песчаников и грубообломочных конгломератов с явно выраженным преобладанием глин и алевролитов.

Все эти породы пестро окрашены в красно-бурые, кирпично-красные, сургучно-красные, охристые, малиновые, лиловые, голубовато- и зеленовато-серые и, реже шоколадные тона в виде неправильного пятнистого чередования. Преобладающим тоном является красно-бурый и кирпично-красный.

Глины и алевролиты чаще всего слабо карбонатизированные, иногда с известковистыми конкрециями, местами же бескарбонатные, вязкие, без заметной слоистости. Изредка в них встречаются оогонии харовых водорослей и *Ammodiscus* sp. Прослой конгломератов, сцементированные песчано-глинистым, иногда известковистым цементом, состоят из плохо окатанных галек диаметром до 0,5 м слюдистого песчаника, известняка, зеленоватого и бурого аргиллита и мелких хорошо окатанных галечек гематита. Песчаники, встречающиеся в этой толще, обычно средне- и мелкозернистые, местами гравелистые.

В отдельных случаях среди толщи пестроцветных образований были встречены маломощные (до 5 м) пласты серого известняка с. Каменка-Бугская) и прослой белого и розового гипса и ангидрита (с. Туринка).

Максимальная мощность этих пестроцветных отложений достигает 100 м (Каменка-Бугская).

Пестроцветные образования местами подстилаются пачкой буровато-серых и серых алевролитов, песчаников и аргиллитов, мощностью до 40–50 м, обогащенных пиритом и обуглившимися растительными остатками.

В этих серых и буровато-серых слюдистых алевролитах и песчаниках из районов Каменка-Бугская и Нестерово нами была обнаружена флора, список которой по определениям Е. Е. Мигачевой содержит 16 названий.

F u n g i: *Xylomites zamitae* Goepp. **F i l i c a l e s:** *Coniopteris hymenophylloides* Brongn., *Sphenopteris* sp. (cf. *Ruffordia* Goeppertii Dunk., *Cladophlebis* sp. indet. **G i n k g o a l e s:** *Ginkgodium* sp. (cf. *G. nathorstii* Yak.), *Phoenicopsis speciosa* Heer. **C y c a d o p h y t a:** *Ptilophyllum cutchense* Old. et Mor., Pt. ex gr. *cutchense* Old. et Mor., *Pt. acutifolium* Feist., *Nilssonia orientalis* Heer, N. cf. *vittaeformis* Pryn. **C o n i f e r a l e s:** *Abietites densifolia* Thomas, *Pityophyllum Nordenskiöldi* (Heer) Nath., *P. Lindströmii* Nath., *Cupresus* sp. **I n f l o r e s c e n t i a e t s e m i n a i n c e r t a e s e d i s:** *Leplophyllum subcirculare* Pryn.

Все 16 определенных видов (Е. Е. Мигачева) известны из юрских отложений СССР. Девять из них являются общими с флорой бат-келловей Каменки (Донбасс), остальные встречаются в средне- и верхнеюрских флорах Средней Азии и бассейна р. Илек.

В составе изученной флоры главная роль по количеству экземпляров принадлежит цикадофитам и хвойным. Гинкговые и папоротники имеют подчиненное значение. Комплекс флоры представлен типично юрскими видами.

Для определения возраста вмещающих флору слоев рассмотрим географическое и геологическое распространение растений. Паразитирующий гриб *Xylomites zamitae* Гоерр. встречен в большом количестве на пластинке листа *Nilssonia*. Обычен для верхнетриасовых отложений Урала, где встречается на листьях *Taeniopteris ensis*, и в кейпере Украины (гаражовская флора) на листьях *Podozamites*.

Phoenicopsis speciosa Heer имеет широкое распространение и характер-

ризует средне- и верхнеюрские флоры. В Уссурийском крае он встречается вместе с *Taeniopteris*, что позволило А. Н. Криштофовичу понизить возраст флоры Уссурийского края до байоса. В Забайкалье этот вид присутствует в отложениях от средней юры до верхов верхней юры.

Coniopteris hymenophylloides Brongn. в Зап. Европе появляется только со средней юры. Известен из бат-келловейских отложений Каменки (Донбасс), из среднеюрских отложений Средней Азии, бассейна р. Илек, Крыма, верхнеюрских отложений Приморского края и бассейна р. Лены.

Sphenopteris sp. (cf. *Ruffordia Goeppertii* Dunk.) приводится В. Д. Принадой для верхнеюрской эффузивно-туфогенной толщи Забайкалья.

Ptilophyllum cutchense Old. et Mor. и *Pt. acutifolium* Feist. характеризуют средне- и верхнеюрские флоры Средней Азии, батские и верхнеюрские отложения Индии (свиты Джбальпур и Умия). *Williamsonia pecten* Phillips (возможно, является идентичным индийскому *Ptilophyllum cutchense*) отмечается во флорах средней юры Кавказа, Средней Азии, Крыма и в бат-келловейской флоре Каменки (Донбасс).

Nilssonia orientalis Heer известна из бат-келловейских отложений Каменки (Донбасс), в Японии — из слоев Тетори, где слои с *Nilssonia orientalis* залегают выше слоев, содержащих аммонитов низов мальма, в Амурском крае — из тырминских слоев бата. *Pityophyllum Nordenskiöldii* (Heer) Nath. и *Pt. Lindströmii* Nath. — виды, широко распространенные в средне- и верхнеюрских отложениях Сибири и Зап. Европы. *Abietites densifolia* Thomas приводится Томасом из бат-келловей Каменки (Донбасс).

Cupressus sp. представлен одним видом, но по имеющейся в нашем распоряжении литературе он не может быть определен до вида. Однако известно, что сем. Cupressaceae, появившись в средней юре, становится широко распространенным в верхней юре.

Таким образом, возраст толщи, вмещающей данную флору, определяется пока в пределах средняя юра — верхняя юра.

Отсутствие в данной флоре древних видов и особенно представителей рода *Taeniopteris* (по которому обычно понижается возраст флор до средней юры) позволяет относить ее к низам верхней юры.

Большое сходство данной флоры с флорой Каменки (Донбасс) дает возможность считать ее не древнее верхов бата, а точнее — бат-келловейской.

Если учесть новые данные относительно возраста отложений с каменной флорой ^(6, 3), то не исключено, что содержащие вышеприведенную флору отложения относятся целиком к нижнему келловью.

Таким образом, описываемые пестроцветные образования, подстилаемые слоями с перечисленной флорой, должны относиться к отложениям не древнее келловейского возраста.

Приведенные выше данные позволяют уточнить палеогеографию юго-запада Русской платформы. Юго-западная окраина Русской платформы в конце средней и в начале верхней юры представляла собою обширную прибрежную низменность, граничащую с краевыми частями морского бассейна нормальной солености, широко развитого на западе и северо-западе в районах Люблина и Свентокшижских гор и в других местах. Большая часть низменности была покрыта озерами и лагунами, а некоторые участки ее, повидимому, были заняты эстуариями, в которые иногда проникало море. Об этом свидетельствует наличие маломощных пластов известняка и раковин *Ammodiscus* sp. среди толщи пестроцветных образований. Междоузья пространства были покрыты растительностью семейств цикадофитовых, хвойных, гинкговых и папоротников. В озерах и лагунах шло спокойное накопление глин, алевролитов и песков, иногда прерывавшееся кратковременным и энергичным приносом грубообломочного материала диаметром до 0,5 м, скорее всего пролювиально-делювиального происхождения.

Повидимому, в среднекембрийское время континентальный режим осадконакопления сменился морским, оставившим следы в виде мощного сульфатно-карбонатного комплекса пород.

Львовский государственный университет
и Воронежский государственный университет

Поступило
12 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. Вялов, Уч. зап. ЛГУ, им. Ив. Франко, сер. геол., 35, в. 8 (1955).
² А. К. Матвеев (цит. по Н. А. Быховер, Геология и полезные ископаемые западных областей УССР, М.—Л., 1911). ³ Решения Всесоюзного совещания по разработке унифицированной схемы стратиграфии мезозойских отложений Русской платформы, 1955. ⁴ Я. М. Сандлер, Г. П. Ворона, Наук. зап. Львів. наук.-природ. музею АН УРСР, Київ, 4 (1955).
⁵ О. К. Смирнова, С. И. Пастернак, Тр. Львов. геол. общ., сер. геол., в. 1 (1948). ⁶ Б. П. Стерлин, ДАН, 90, № 5 (1953). ⁷ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1946).

Г. Н. БРОВКОВ

ЭОЦЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ БУКОВИНСКИХ КАРПАТ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VII 1956)

1. Широко развитые в Буковинских Карпатах эоценовые отложения, ограниченные в разрезах снизу ямненскими песчаниками (палеоцен), а сверху — менилитовой свитой (олигоцен), обнажаются в пределах Внешней антиклинальной зоны в виде нескольких полос юго-восточного простирания, а в Центральной синклинали зоне выходят на дневную поверхность в осевой части Сучавско-Путильского антиклинального поднятия. Они отмечаются также в северо-западной части Внутренней антиклинальной зоны в бассейне р. Белый Черемош.

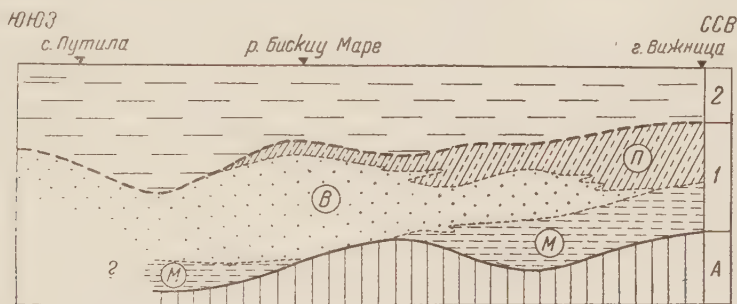


Рис. 1. Схема строения эоценовых отложений Буковинских Карпат вдоль профиля г. Вижница—с. Путила. А—доэоценовые отложения; 1—витвицкая свита; М—манявский, В—выгодский, П—пасечнянский фациальные комплексы; 2—быстрицкая свита

2. Применяемое многими карпатскими геологами подразделение эоценовых отложений на четыре свиты (манявская, выгодская, пасечнянская, быстрицкая) является недостаточно точным. Изучение многочисленных разрезов эоцена в пределах Буковинских Карпат и анализ литературных данных по прилегающим с запада районам ⁽¹⁾ показывает, что манявская, выгодская и пасечнянская «свиты» представляют собой не что иное, как различные фациальные комплексы одной и той же свиты, которой можно было бы придать название витвицкой, учитывая имеющийся термин «витвицкая серия» (серия, объединявшая манявскую и выгодскую «свиты»). Быстрицкая свита имеет вполне определенный облик и рассматривается нами в общепринятом объеме. Таким образом, устанавливается подразделение эоценовых отложений только на две свиты (снизу вверх): витвицкую и быстрицкую (см. рис. 1).

3. Витвицкая свита, залегающая, как правило, на массивных ямненских песчаниках, характеризуется сложным и изменчивым строением. Внутри нее обособляются манявский, выгодский и пасечнянский фациальные комплексы, которые могут присутствовать в разрезе то все одновременно, последовательно сменяя друг друга по вертикали, то по два (маняв-

ский и пасечнянский, манявский и выгодский, выгодский и пасечнянский). В горизонтальном направлении они в широких пределах (нередко полностью) замещают друг друга. Манявский комплекс, развитый в основании свиты, представлен чередующимися аргиллитами (преобладают, иногда окремненные) и алевролитами с многочисленными гиероглифами; встречаются также прослои песчаников, гравелитов и мергелей. Здесь хорошо выражена ритмичность; ритмы двухкомпонентные, мощность их колеблется в пределах 2,5—190 см (средняя преобладающая мощность 25—40 см). Максимальная мощность манявского комплекса (до 135 см) наблюдается по периферии Внешней антиклинальной зоны (с. Стебник и др.) и в Центральной синклинали в районе с. Дихтенец (190 м), а между этими районами в бассейне р. Бискиу-Маре он практически отсутствует.

Выгодский фациальный комплекс сложен главным образом песчаниками и крупнозернистыми алевролитами. По краю Внешней антиклинальной зоны он отсутствует, но в юго-западном направлении мощность его возрастает за счет замещенных смежных комплексов. К ЮВ, в верховьях р. Гильча и в пределах Сучавско-Путильского антиклинального поднятия (здесь широко развиты гравийные песчаники) пасечнянский фациальный комплекс оказывается полностью вытесненным из разрезов выгодским. Максимальная мощность комплекса (р. Бискиу-Маре) достигает 245 м.

Пасечнянский комплекс характеризуется развитием плитчатых, обычно плохо отсортированных (с гравием и галькой разнообразных экзотических пород) карбонатных глинистых алевролитов, содержащих прослои известняков и мергелей. В местах своего распространения он встречается в верхней части свиты, обычно непосредственно ниже базального красноцветного горизонта быстрицкой свиты. По краю Внешней антиклинальной зоны (вблизи г. Вижица и в других местах) пасечнянский комплекс залегает на манявском (переход постепенный), а юго-западнее линии с. Виженка — с. Гильча лежит на выгодском, причем мощность пасечнянского комплекса быстро убывает в юго-западном направлении (максимальная мощность 80 м отмечена в верховьях р. Б. Виженка и по р. Смуара).

Общая мощность витвицкой свиты составляет 190—280 м.

4. Быстрицкая свита представляет собой типичную флишевую толщу аргиллито-алевролитового состава (господствуют аргиллиты); мощности ритмов изменяются в пределах от 7 до 125 см (средняя преобладающая мощность 20—25 см). Встречаются прослои песчаников, реже — гравелитов и мергелей. В основании свиты на большой площади развит горизонт красно-бурых плотных глин (аргиллитов). Самые верхние слои свиты, сложенные алевролитами и песчаниками, по предложению О. С. Вялова выделяются в качестве шешорского горизонта; они перекрываются кремнистым горизонтом менилитовой свиты. Для быстрицкой свиты характерно максимальное развитие аргиллитов в краевой полосе Внешней антиклинальной зоны; к ЮЗ отсюда заметно увеличивается роль алевролитных прослоев, причем в пределах Сучавско-Путильского антиклинального поднятия часто встречаются песчаники. Характер разрезов по простиранию довольно устойчив; мощности свиты обычно 180—220 м, но в верховьях р. Буковец достигает 340 м.

5. Эоценовые отложения Буковинских Карпат представляют собой флишевый комплекс в широком смысле слова; в их составе присутствуют конгломераты и гравелиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты, мергели известняки и кремни.

Конгломераты и гравелиты образуют невыдержанные пласты мощностью до 10—30 см (редко до 4 м); они сложены обломками зеленовато-серых кварцсерицито-хлоритовых сланцев, реже встречаются метаморфизованные аргиллиты и глинистые алевролиты, темные кремни, гнейсы, граниты, кислые эффузивы, известняки и др. Цемент кальцитовый, кальцито-халцедоновый и халцедоновый. В крайней северо-восточной полосе Внешней антиклинальной зоны в гравелитах явно господствуют зеленовато-серые сланцы

южнее (бассейн рек Товарницы и Лопушны, верховья Виженки и Стебняка и далее на юго-восток) значительно возрастает роль обломков кварцитов и кварца (до 40—60%), а далее к ЮЗ снова наблюдается некоторое повышение роли сланцев, причем присутствуют в заметном количестве обломки гранитов и гнейсов, темно-серых метаморфизованных аргиллитов.

Песчаники (серые, голубовато-серые), слагающие пласты и пачки мощностью до нескольких метров и десятков метров, разнообразны в гранулометрическом отношении (чаще других встречаются мелко- и среднезернистые). Средний минералогический состав: кварц 84—87%; полевые шпаты 3—5,6%; глауконит 4—6,5%; обломки пород и прочие минералы 4—6%; цемент карбонатный, карбонатно-халцедоновый, глинистый и др. Органические остатки представлены фораминиферами, менее спиккулами губок.

Крупнозернистые алевролиты во многом подобны песчаникам, а глинистые алевролиты приближаются по составу к аргиллитам. Своеобразие составляют плитчатые плохо отсортированные, часто с обильной галькой и гравием экзотических пород и сильно известковистые глинистые алевролиты темной пепельно-серой (иногда с зеленоватым оттенком) окраски, типичные для пасечнянского комплекса («мусорные» алевролиты). В крупнозернистых алевролитах нередко наблюдалась косая слоистость, напоминающая рябь мелководья. Была встречена также однонаправленная (ЮВ 100—150°) косая слоистость, связанная с морскими течениями.

Аргиллиты обычно обладают первичной голубовато-серой окраской, нередко с зелеными оттенками. Тонкодисперсная часть их имеет монтмориллонито-гидрослюдистый состав (с примесью бейделлита), причем чисто гидрослюдистые породы редки; постоянно в значительном количестве присутствуют пирит, нередко кальцит, иногда сидерит; терригенная примесь обычна. В манявском фациальном комплексе встречаются пачки окремненных аргиллитов. Мощность пластов аргиллитов иногда достигает до нескольких десятков метров, обычно же 20—50 см.

Известняки светло-серые и голубовато-серые, микрозернистые, часто связаны постепенными переходами с мергелями; органический мир в них представлен обычно фораминиферами; мощность пластов не превышает 60—70 см. Типичные кремни отмечались в виде мелких линзовидных тел среди известняков пасечнянского комплекса.

6. В эоценовых отложениях Буковинских Карпат встречено больше 45 минералов. Установлены две терригенно-минералогические провинции: Юго-западная гранат-слюдисто-циркон-рутил-турмалиновая и Северо-восточная циркон-рутил-турмалин-гранатовая, граница между которыми проходит по линии с. Конятиш — с. Путила — верховья р. Зубру; прилегающая непосредственно с СВ к этой линии зона была областью смещения материала различных источников.

7. Накопление эоценовой флишевой толщи происходило во внутригеосинклинальном прогибе, окаймленном с СВ и ЮЗ барьерами, представляющими собой прерывистую цепь подводных поднятий, во многих местах высоко поднимавшихся над уровнем моря. Юго-западный барьер располагался в области современного Мармарошского массива (он постоянно был более высоко приподнят), а северо-восточный являлся составной частью Добруджинско-Станиславского поднятия, подтверждаемого геофизическими данными. Наличие этих барьеров доказывалось литологически (изменение гранулометрии и состава пород). В витвицкое время снос материала происходил с обоих поднятий примерно в равной мере; но, кроме того, существовал и третий путь поступления обломочного материала, главным образом песчаного — принос его существовавшими в бассейне течениями с СЗ, возможно со стороны западного окончания Мармарошского массива и приподнятых там участков внутри бассейна, слагавшихся доэоценовыми преимущественно песчаными отложениями. За счет приноса именно таким путем и накопились песчаные толщи («выгодские песчаники»), облагающиеся в бассейнах рр. Большая Виженка, Смугара. Товарница, Лопушна,

Бискину и в верховьях р. Гильча. Одним из ряда доказательства наличия подобных продольных течений в бассейне является факт неоднократного нахождения в основании пластов песчаников и алевролитов косой слоистости с наклоном косых слойков в юго-восточном направлении. В быстрицкое время создаются более однообразные условия в отношении питания материалом — он поступал преимущественно из области Мармарошского массива.

Сам бассейн был неглубоким: глубина его, повидимому, лишь временами превышала 200—300 м. Повсеместное развитие микроокреций пирита и бедность бентонной фауны указывают на накопление материала в восстановительной обстановке. К концу быстрицкого времени рельеф дна бассейна на больших пространствах оказался сильно выположенным создались благоприятные условия для накопления осадков менилитовой свиты.

Поступило
20 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. С. В я л о в, Уч. зап. Львовск. гос. унив., **35**, сер. геол., в. 8 (1955). ² И. А. Г о л у б к о в, ВНИГРИ, Геол. сборн., **2** (5) (1955). ³ М. В. М у р а т о в, Н. И. М а с л а к о в а, Бюлл. МОИП, отд. геол., **27**, (3) (1952). ⁴ Е. В. М я т л ю к, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 51 (1951).

Академик АН УССР О. С. ВЯЛОВ

О СОПОСТАВЛЕНИИ ПАЛЕОГЕНА СРЕДНЕЙ АЗИИ, КАВКАЗА И КРЫМА

В настоящей статье мне хотелось бы изложить некоторые свои мысли о возможности параллелизации среднеазиатского палеогена с крымским и кавказским. Мысли эти возникали у меня уже давно, но окончательно оформились во время экскурсии палеогеновой комиссии по Европейской части СССР осенью 1955 г. В этой статье я ограничиваюсь пока кратким изложением вопроса. Взяв за основу опорный крымский (бахчисарайский) разрез, попытаюсь сделать некоторые сопоставления.

Палеоцен Крыма состоит из двух частей. Внизу его плотные известняки с фауной крупных моллюсков (*Crassotella*, *Serbis* и др.), встречающейся лишь спорадически. В образцах из этой толщи, имевшихся у В. В. Меннера, я обнаружил 1 экз. *Corbula* (*Sineocorbula*) *angulata* Lam., характерной для бухарского яруса. Известняки эти обычно причисляются к монскому ярусу. Будем называть их пока, до выработки эталонной стратиграфической схемы, нижнепалеоценовыми или известняками с крупными *Corbis*. Верхний палеоцен (чаще всего в Крыму обозначаемый как танетский ярус) сложен белыми мергелями с *Gryphaea antiqua* Schwetz. а в верхах с *Gryphaea teussi*.

К нижнему эоцену (ипрскому ярусу) относят залегающие выше зеленые мергелистые глины с *Exogyra eversa* Mellev. и первыми, здесь еще мелкими нуммулитами и дискоиклинами. В верхней части этих глин, где имеются прослои более плотных светлых мергелей, появляются крупные массивные устрицы — *Gryphaea gigantea* и, что для нас сейчас особенно интересно и важно, резкокилеватые устрицы, неотличимые от среднеазиатских *Gr. camelus* Burač. Во время осенней экскурсии было найдено также несколько массивных устриц типа *Gr. gigantea* Sol., но с выпуклой верхней створкой. Они принадлежат подроду *Solidostrea* и, вероятно, представляют новый вид.

Выше начинается толща известняков с крупными нуммулитами лютетского яруса.

Достаточно определенно можно говорить, что зеленым нижнеэоценовым глинам с *Ex. eversa* Mellev. и *Gr. camelus* Burač. соответствует сузакский ярус. Очевидно, среднеэоценовые нуммулитовые известняки параллелизуются с алайским ярусом. Точно так же вряд ли можно сомневаться в том, что нижнепалеоценовые (монские) известняки Крыма могут быть сопоставлены с бухарским ярусом. Возникает, однако, вопрос: чему соответствуют белые верхнепалеоценовые (танетские) мергели Крыма — верхней части бухарского или нижней части сузакского яруса? Мне представляется наиболее правильным такое решение этого вопроса. Бухарский ярус в принципе следует делить на две части: ниже- и верхнебухарский. В Таджикской депрессии к верхнебухарскому подъярусу относится пачка белых мергелей, венчающая бухарские известняки и содержащая фауну моллюсков каратагского типа, в том числе в большом количестве *Gr. antiqua* Schwetz. Правда, эта форма встречается и ниже по разрезу, а также переходит в фазы следующего сузакского яруса, но в этом горизонте белых мергелей она особенно широко распространена. По своим литологическим особенностям белые

мергели стоят, конечно, гораздо ближе к бухарским известнякам, чем к сузакским зеленым глинам. Мне и кажется, что монтским известнякам Крыма соответствуют нижнебухарские известняки (например, в разрезах северной окраины Таджикской депрессии), далее белым мергелям с *Gr. antiqua* Schwetz. Крыма — верхнебухарские белые мергели с *Gr. antiqua* Schwetz., в нижнеэоценовым (ипрским) глинам с *Ex. eversa* Mellev., *Gr. gigantea* Sol. и *Gr. camelus* Burač. Крыма — сузакские зеленые глины с *Gr. camelus* Burač. Упомянем, что они содержат также *Ex. eversa* Mellev.

В последнее время в литературе возникла дискуссия по поводу того, куда относить белые мергели с *Gr. antiqua* Schwetz. — к бухарскому ярусу, как это делалось раньше, или к сузакскому. Анализ доводов, опубликованных за и против обеих точек зрения, заставляет меня остаться при своем первоначальном мнении и относить белые мергели к бухарскому ярусу. Вместе с тем, расчленение этого яруса на нижне- и верхнебухарский там, где это возможно, кажется мне очень желательным. Помимо других преимуществ, это дает возможность сделать более определенное и точное сопоставление с крымским разрезом, а значит, и с тем нашим палеогеновым этапом, который сейчас разрабатывается. Принимая изложенную точку зрения, мы можем говорить, что бухарский ярус — это палеоцен, а сузакский — нижний эоцен. Как было уже сказано, алайский ярус относится к среднему эоцену.

В отношении туркестанского яруса возникают некоторые затруднения. В Крыму выше лютетских нуммулитовых известняков лежит мощная толща белых мергелей с определенным выдержанным комплексом фауны фораминифер и почти без всякой другой фауны. Характерными фораминиферами являются *Acarinina rotundimarginata* и *Hantkenina alabamensis*. Эта толща сопоставляется с охарактеризованным таким же комплексом микрофауны горизонтом Северного Кавказа, иногда называемым керастинским горизонтом. Местами, как, например, в Хадыженском районе, где он находится в самой кровле хадыженских слоев, мощность его ничтожна, всего 1—2 м, а в некоторых случаях, как, например, в разрезе на р. Кубани, она увеличивается до 10 м.

Толща белых мергелей, несомненно, уже верхнеэоценовая и обычно относимая в Крыму к оверзскому ярусу, покрывается бурыми рыбными мергелями с *Lurolepis caucasica* Rom., т. е. кумским горизонтом. Возраст его безусловно верхнеэоценовый, причем это уже не низы верхнего эоцена, а средняя его часть.

Туркестанский ярус раньше обычно относился к среднему эоцену на том основании, что характерная для него устрица *Fatina esterhazyi* Pav. была описана из среднеэоценовых отложений Трансильвании. Однако сопоставление среднеазиатских разрезов с кавказскими, сделанное через промежуточные звенья — Центральный Копет-даг и Кюрендаг в Туркмении, показало следующее. К туркестанскому ярусу в Кюрендаге относятся котурские песчаники, содержащие *Fatina esterhazyi* Pav. Они лежат в самой кровле толщи, отвечающей среднему или бурому коуну Кобристана, т. е. кумскому горизонту с *Lurolepis caucasica* Rom. По возрасту кумский горизонт, как мы видели, относится к средней части верхнего эоцена, залегая выше белых мергелей, называемых оверзскими. Итак, нуммулитовые лютетские известняки соответствуют алайскому ярусу, а верхнеэоценовые лиролеписовые (кумские) слои — туркестанскому ярусу. Лежащие между ними тоже верхнеэоценовые белые мергели, естественно, скорее могут быть сопоставлены с низами туркестанского яруса, нежели с верхами алайского яруса. В последнем случае пришлось бы часть алайского яруса отнести к верхнему эоцену, с чем вряд ли кто-нибудь может согласиться.

Я считаю таким образом, что туркестанский ярус является одновозрастным с белыми мергелями с *Acarinina rotundimarginata* и бурыми лиролеписовыми слоями. В Крыму выше лиролеписовых слоев лежат белые или зеленоватые мергелистые глины с *Gryphaea queteleti*. Они точно соответ-

уют белоглинскому горизонту (Φ_6) Хадыженского района, или лезгинскому ярусу по моей кавказской схеме и относятся к верхам верхнего эоцена.

Далее следует нижнеолигоценовый хадумский горизонт. В Средней Азии выше туркестанского яруса залегает, несомненно, верхнеэоценовый риштанский ярус, и, вероятно, тоже верхнеэоценовый, псфаринский ярус. Следующий, ханабадский ярус, очевидно, уже нижнеолигоценовый. Что касается последней морской толщи в Средней Азии — сумсарского яруса, то сказать, относится ли он к нижнему или среднему олигоцену, очень трудно. Имея в виду нижнеолигоценовый возраст ханабадского яруса, я параллелизую его с хадумским горизонтом Кавказа. Очевидно, тогда риштанский и псфаринский ярусы соответствуют белоглинскому горизонту Кавказа и елым верхним мергелистым глинам Крыма. Сумсарский ярус, может быть, отвечает верхам хадумского горизонта.

Поступило
28 IV 1956

П. В. ЗАРИЦКИЙ

КАРБОНАТНЫЕ КОНКРЕЦИИ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФАЦИАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 V 1956)

Конкреционные образования в продуктивных отложениях западной части Донецкого бассейна по морфологическим особенностям и условиям залегания были разделены на три группы, в пределах которых по химико-минералогическому составу выделено 15 типов.

Первую группу составляют послонно располагающиеся уплощенные симметричные эллипсоидальные, шаровидные конкреции и конкреционные «прослоны», развитые в отложениях морских и переходных фаций надугольной части циклов осадконакопления. Вторую группу образуют конкреции из угольных пластов, так называемые угольные почки. К третьей группе относятся беспорядочно располагающиеся в заключающем слое породы желваки почвы и подпочвы угольных пластов небольших размеров и асимметричной формы (комковатые, ветвистые и т. п.).

Важнейшими конкрецееобразователями являются карбонаты Ca, Mg, Fe, сульфиды Fe и кремнекислота: кальцит, доломит (обычно железистый), анкерит, сильно железистые члены ряда сидерит-магнезит (типа сидероплезита и пистомезита), сидерит, пирит, кварц. В сложении конкреций принимают участие также Mn, P⁽²⁾ и ряд малых элементов: Ba, Sr, Ti, V, I, Co, Ni, Cr, Cd, Cu. Нерастворимый остаток находится в подчиненном количестве.

Желваки почвы угольных пластов («кучерявчик») во всех случаях образуют однообразным, только им присущим минералогическим составом (сидерит, каолинит, пирит), что свидетельствует о тесной связи их с вмещающими породами — отложениями болот и застойных водоемов. Этого в полной мере нельзя сказать о залегающих ниже по разрезу конкрециях подпочвы угольных пластов, которые морфологически и по условиям залегания почти не отличаются от желваков почвы. Отличие заключается в химико-минералогическом составе тех и других. В сложении конкреций подпочвы намечается уменьшение содержания углекислого железа и, соответственно, увеличение содержания карбонатов Ca и Mg. В зависимости от того, какие отложения послужили субстратом для развивающихся болот, имеется два типа конкреций подпочвы — с преобладанием в составе карбонатов FeCO₃ или CaCO₃. Отложениям первично континентального (речные, озерные) или переходного от континентального к морскому происхождения отвечают конкреции подпочвы, характеризующиеся доминированием в их составе углекислого железа (средн. 86,3%) с несколько повышенным по сравнению с желваками почвы содержанием CaCO₃ и MgCO₃. Конкреции образующими минералами этого типа конкреций являются сидерит и магнезиально-железистый карбонат типа сидероплезита. Конкреции подпочвы второго типа с преобладанием в их составе CaCO₃ (в средн. 48,4%) и относительно высоким содержанием MgCO₃ (средн. в 26,3%) и FeCO₃ (в средн. 23,0%), сложенные кальцитом, доломитом (железистым), анкеритом и, в меньшей мере магнезиально-железистыми карбонатами, развиты в отложениях подпочвы собственно-морского первичного генезиса, на которые «накладывались» болота. Состав карбонатных конкреций подпочвы

угольных пластов, отражая условия накопления вмещающих их пород, вместе с тем несет на себе отпечаток воздействия на вмещающие осадки болотного режима. Отражением этого влияния является то обстоятельство, что содержание CaCO_3 в конкрециях подпочвы никогда не поднимается до уровня содержащих его в конкрециях из отложений переходных или морских фаций, не подвергшихся такому воздействию.

Непосредственная связь состава конкреций с характером вмещающих пород устанавливается для конкреций первой группы, которые в отношении химико-минералогического состава образуют почти непрерывный ряд от конкреций с высоким содержанием CaCO_3 до конкреций с резким преобладанием FeCO_3 . Чем больше обстановка осадконакопления вмещающих пород приближалась к нормально-морской, тем выше роль карбоната кальция в сложении заключенных в них конкреций, и наоборот, по мере распреснения водоема и возрастания влияния суши в накоплении осадков (как крайнее проявление такого режима—лагунно-болотная обстановка) участие CaCO_3 в образовании конкреций падает и ведущая роль переходит к FeCO_3 .

Таким образом, при всем многообразии форм и типов конкреций по химико-минералогическому составу намечается определенная приуроченность конкреций, обладающих известным комплексом морфологических особенностей и химико-минералогического состава, к породам, имеющим свою, отличную от других фациальную характеристику. К аналогичному выводу пришла З. В. Тимофеева (7), изучавшая конкреции в сопровождающих угли породах центральной части северной окраины Донбасса.

Изменение химико-минералогического состава конкреций в нормальном разрезе подчиняется общей закономерности смены генетически связанных между собой фаций в пределах цикла осадконакопления. То же следует сказать и относительно изменения состава конкреций на площади.

Следовательно, карбонатные конкреции образуют закономерные минералого-парагенетические ассоциации с вмещающими их породами и являются чуткими индикаторами фациальной обстановки осадконакопления заключающих их отложений.

Сам факт наличия конкреционных стяжений свидетельствует о неравномерном распределении вещества в породах. При сопоставлении данных химического анализа конкреций и вмещающих их пород устанавливается вполне определенное сходство в отношении вещественного состава растворимых в HCl частей тех и других. При этом обнаруживается также, что все химические элементы, переходящие в солянокислый раствор, оказываются сконцентрированными в конкрециях, что свидетельствует об участии этих элементов в перераспределении вещества в осадке. Вместе с тем величины атомных кларков относительной концентрации (т. е. отношения содержания данного элемента в конкрециях к содержанию его во вмещающих породах) для разных элементов неодинаковы. Закисное железо в ходе перераспределения вещества в осадке оказывается наименее подвижным (среднее значение кларка относительной концентрации составляет 4,7), более подвижны P (кларк концентрации 7,0) и Mg (7,2); наибольшей подвижностью характеризуются Mn (10,0), C карбонатный (10,0) и Ca (18,0). Это означает, что разные химические элементы отличаются различной геохимической подвижностью в ходе конкрецееобразования и превращения осадков в породы. На эту сторону процесса диагенеза обратил внимание Н. М. Страхов (6) при изучении современных осадков.

Сравнительное изучение химического состава конкреций и вмещающих их пород различных фаций вскрывает еще одну важную сторону процесса перераспределения вещества в осадках. Заключается она в том, что степень концентрации химических элементов в конкрециях зависит не только и не только от исходного количества данных элементов во вмещающем осадке, но и от миграционной способности их в конкретных условиях среды осадков различного происхождения. Так, по степени концентрации Fe , Ca , P и других элементов в конкрециях из отложений собственно-морских.

с одной стороны, и лагунно-заливных, с другой, намечается ясное различие. В первых Fe концентрируется в 0,5—2,4 раза, а Са в 20,4—29,6 раза по сравнению с содержанием их во вмещающих породах, во вторых Fe концентрируется в 6,0—9,8 раза, тогда как Са только в 5,0—8,1 раза. В конкрециях из собственно-морских отложений Р концентрируется всего лишь в 2,0—2,7 раза, тогда как в конкрециях из лагунно-заливных отложений концентрация Р резко возрастает — в 11,5 раза по отношению к содержанию его во вмещающих породах. В то же время содержание Р в лагунно-заливных отложениях только в два раза превышает содержание его в отложениях собственно-морских. И даже при равных количествах Р в породах собственно-морского и прибрежно-морского происхождения в заключенных в них конкрециях Р концентрируется по-разному (соответственно, в 2,0—2,7 и 11,7 раз). Как видим, максимальная интенсивность миграции Fe и Р достигается в почти бескарбонатных осадках лагунного происхождения. И, наоборот, в обогащенных карбонатом кальция собственно-морских осадках подвижность закисного железа и фосфора резко снижается (относительно Fe это согласуется с данными Н. М. Страхова ⁽⁵⁾ и А. В. Македонова ⁽⁴⁾).

Таким образом, не только неодинаковые темпы перемещения разных химических элементов, но и различная геохимическая подвижность одних и тех же элементов в зависимости от условий среды в осадке отражают первичные особенности обстановки осадконакопления.

По возрастанию геохимической подвижности в ходе конкрециеобразования в осадках различных фаций элементы образуют четкие ряды:

В осадках собственно-морских: $Fe \rightarrow P \rightarrow Mg \rightarrow Mn \rightarrow Ca$.

В осадках прибрежно-морских: $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow P$.

В осадках лагунно-заливных: $Mg \rightarrow Mn \rightarrow Ca \rightarrow Fe \rightarrow P$.

Тот факт, что Fe и Са в случае осадков собственно-морских располагаются на противоположных концах ряда подвижности, со всей наглядностью иллюстрирует отмечавшийся выше «антагонизм» этих элементов.

Максимальной концентрации в конкрециях и даже конкрециеобразующего значения достигают те элементы, которые отличаются наибольшей миграционной способностью в данных условиях среды в осадке.

Наряду с неодинаковой подвижностью химических элементов (соединений), они стремятся к образованию более или менее чистых однородных скоплений. Примером могут служить обособленные выделения фосфатов или сульфидов железа в массе карбонатов конкреций.

Итак, перераспределение вещества в осадке и образование повышенных концентраций его в отдельных точках осадка в виде конкреционных стяжений, неодинаковая геохимическая подвижность разных химических элементов в ходе конкрециеобразования, неодинаковая геохимическая подвижность одних и тех же элементов в осадках различного происхождения и, наконец, стремление элементов (соединений) к образованию обособленных скоплений, к химической дифференциации в осадке — все эти особенности, приводящие к качественному и количественному разнообразию конкреций в отношении химико-минералогического состава и являющиеся (как это показал Н. М. Страхов ⁽⁶⁾ на примере современных железо-марганцевых и вивианитовых конкреций) характерными чертами диагенеза осадков, вскрывают диагенетическую природу конкреций в донецких угленосных отложениях.

Интенсивное перераспределение могло происходить лишь при условии хорошей проницаемости осадков для диффузных токов вещества, т. е. в условиях высокой обводненности осадков. Наибольшая обводненность осадков и определяемая этим максимальная возможность для перемещения вещества реализуются именно в стадию раннего диагенеза осадка, а не диагенеза позднего, когда в основном происходит потеря воды, уплотнение и литификация отложений.

Диагенетическое происхождение конкреций доказывается их составом — типично диагенетическими минералами (сидерит, анкерит, пирит и др.).

морфологическими особенностями, условиями залегания и взаимоотношения конкреций со слоистостью вмещающих пород, частой приуроченностью конкреций к органическим остаткам, лучшей сохранностью органических остатков в конкрециях по сравнению с сохранностью их во вмещающих породах, ростом конкреций в среде осадка и т. п.

Формирование конкреций происходило в пезатвердевшем обводненном осадке за счет выпадения конкрецнеобразующих минералов из иловых растворов. О том, что рост конкреций происходил в среде осадка, можно судить по наличию в теле конкреций более или менее значительной примеси терригенного материала, однотипного материалу вмещающих пород.

Особое место занимают карбонатные конкреции из угольных пластов, химико-минералогический состав которых находится в зависимости от характера фаций отложений непосредственной кровли заключающего их пласта угля. В случае морского характера пород кровли угольные почки имеют кальцитовый или анкеритово-кальцитовый состав, если же кровлю слагают переходные отложения — сидеритовый.

Отсутствие вещественной связи между конкрециями из угольных пластов и заключающим их углем заставляет полагать, что в отличие от конкреций из вмещающих угли пород, материал для построения угольных почек поступал в угольный пласт извне. Хотя конкреционная порода угольных почек была установлена еще в середине прошлого века, вопрос об источнике минерализующих растворов до настоящего времени, как нам кажется, нельзя считать окончательно решенным. Согласно представлению, изложенному в работах многих исследователей конца прошлого и начала текущего столетий (^{1,10}), конкрецнеобразующие минералы угольных почек возникают в результате взаимодействия морской воды, проникающей вследствие трансгрессии в торфяник, с продуктами разложения органической массы торфяника. Центральным пунктом этой концепции является представление о том, что сульфаты морской воды послужили источником для карбонатов угольных почек.

С. Е. Колотухина (³) и В. С. Яблоков (⁸), изучавшие конкреции в угольных пластах Кузбасса объясняют образование их воздействием притока минерализованных грунтовых вод на разлагающуюся растительную массу.

Установленная изучением зависимость состава угольных почек от фациального характера пород кровли угольного пласта, близость состава конкрецнеобразующих карбонатов, а также содержания Р и ряда малых элементов (Ba, Sr, V и др.) в угольных почках и конкрециях из пород непосредственной кровли позволяют предположить образование их из одних и тех же растворов, т. е. конкреции в угольных пластах образуются в результате инфильтрации в торфяник после его погребения иловых растворов из отложений кровли.

Таким образом, не морская вода, а иловые растворы осадков кровли, обогащенные солями Са, Mg, Fe, Mn, P и других элементов, являются минерализующими растворами, за счет которых образуются угольные почки.

Проникновением минерализующих растворов со стороны кровли можно объяснить наблюдающуюся повсеместно приуроченность угольных почек к верхним частям пластов угля, а также их широкое площадное распространение.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Д. Залесский, Очерк по вопросу о происхождении угля, 1914. ² П. В. Зарицкий, ДАН, 106, № 6 (1956). ³ С. Е. Колотухина, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1949). ⁴ А. В. Мakedонов, Тез. докл. Второго угольн. геологич. совещ., Изд. АН СССР, 1955. ⁵ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1948). ⁶ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). ⁷ З. В. Тимофеева, Автореферат диссертации, М., 1953. ⁸ В. С. Яблоков, Тр. ИГН АН СССР, в. 136, Уг. сер., 3 (1951). ⁹ P. K u k u k, Glückayf, No. 35 (1909). ¹⁰ M. Stopes, M. W a t s o n, Phil. Trans. Roy. Soc. of London, 200 (1909).

В. Т. МОРДОВСКИЙ и Н. Т. КУРЕНКОВ

О ВЗАИМОСВЯЗИ РЕЛЬЕФА КРОВЛИ СОЛЕНОСНОЙ ТОЛЩИ С ТЕКТОНИКОЙ ЕЕ ПОСТЕЛИ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЛЕНО-АНГАРСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 13 III 1956)

Целью настоящей работы является в первом приближении уточнить существующие представления о характере связи между слоями соленосного комплекса и рельефом его постели*.

Граница Лено-Ангарской синеклизы очерчивается достаточно четко. На юго-востоке между докембрийской складчатостью Западного Прибайкалья и Лено-Ангарской синеклизой выделяется нижекембрийский переходовый прогиб⁽³⁾. На юге Лено-Ангарская синеклиза граничит с докембрийской складчатостью Восточного Саяна.

Западный контур ее был выявлен лишь в последнее время. В пределах кембро-силурийского поля Сибирской платформы К. Р. Чепиковы в 1952 г. было намечено поднятие палеозойских отложений с простиранием ширинира с СВ на ЮЗ, протягивающееся от Патомского нагорья к Прибайкальскому нагорью. В. Т. Мордовским в 1952 г. юго-западная часть этого поднятия была выделена в качестве самостоятельной структуры, названной Чуно-Ангарской антеклизой. Доказывалось также, что Чуно-Ангарская антеклиза была заложена в нижнем кембрии. Существование этой структуры было подтверждено и Н. С. Зайцевым⁽⁴⁾. Таким образом, Лено-Ангарская синеклиза на западе граничит с Чуно-Ангарской антеклизой. Предполагается, что синеклиза продолжается на север в районы Якутии⁽⁴⁾.

В Лено-Ангарской синеклизе в разрезе нижнего кембрия выделяется мощная толща каменной соли (до 800 м), содержащая пакки доломитов, ангидритов-доломитов, доломитов-ангидритов и прослой гипсов и ангидритов. Соленосная толща покрывается карбонатными осадками введенской, булайской, ангарской (нижний кембрий) и литвинцовской свит (низы среднего кембрия), суммарной мощностью около 800 м. Стратиграфически выше залегают терригенные осадки верхнего кембрия (до 350 м) и ордовика (до 350 м). Соленосная толща подстилается карбонатными и терригенными осадками аналогов мотеской свиты (до 475 м), которые в свою очередь согласно налегают на песчано-глинистые образования ушаковской свиты (более 300 м) нижнего кембрия.

На территории синеклизы в междуречье Лены и Ангары среди практически горизонтально залегающих отложений верхнего кембрия и ордовика в виде узких полос обнажаются карбонатные слои подсоленосного комплекса нижнего кембрия, смятые в узкие (до 5 км) и длинные (до 150 и более км) складки с амплитудой поднятия до 700 м и более. Структуры подобных очертаний развиты к северу от параллели с Качуга (Жигаловская вместе

*Геологические исследования по центральной части Лено-Ангарской синеклизы выполнены В. Т. Мордовским; в обработке каротажных диаграмм принимало участие Н. Т. Куренков.

Тыптинской, Балыхтинской и другими складками, Усть-Кутская, Каймоновская, Литвинцевская, Тубинская и т. д.).

Было показано (^{2,4,5}), что линейно-вытянутые локальные поднятия — такие, как Жигаловское, Усть-Кутское, Каймоновское и др. — своим возникновением обязаны тангенциальным движениям. Отмечалось также, что незначительная роль в процессе образования этих структур принадлежит соляной тектонике. Вместе с тем в литературе остался нерешенным вопрос о закономерностях размещения в пределах рассматриваемой территории локальных структур жигаловского типа. И, что важно подчеркнуть, не была изучена взаимосвязь тектоники слоев соленосного и надсоленосного комплексов с тектоническим рельефом постели соленосной толщи.

Авторами была изучена тектоническая линия (протяженностью около 100 км), на которой находятся Жигаловская, Тыптинская, Балыхтинская антиклинальные складки. Вначале мы изложили материал, касающийся собственно Жигаловского (Тутурского) поднятия.

По слоям ангарской свиты нижнего кембрия намечена длинная антиклиналь с несколько уплощенным сводом амплитудой поднятия более 700 м. Углы падения слоев на северо-западном крыле составляют 20—25°, а на юго-восточном увеличиваются до 50°. Здесь было пробурено четыре скважины: скважина № 4 находится в центральной части свода, скважина № 3 — присводовой части, на расстоянии 1,4 км на ЮВ от скважины № 4. Скважины №№ 1 и 2 находятся на северо-западном крыле, причем от скважины № 4 скважина № 1 удалена на 0,5 км, а скважина № 2 на 1,7 км.

Изучение кернов и каротажных диаграмм скважин показывает, что если по скважине № 2 кровля соленосной толщи имеет абсолютную гипсометрическую отметку — 814 м, то по скважинам №№ 1, 4 и 3, соответственно, — 478; — 381 и — 390 м. Таким образом, превышение кровли соленосной толщи над скважиной № 4 над скважиной № 2 составляет 433 м.

Совершенно иная картина вырисовывается по постели соленосной толщи. Абсолютные гипсометрические отметки ее по скважинам №№ 2, 1, 4, 3 суть, соответственно, — 1904,3; — 1888,7; — 1888,3 и — 1897 м. Как видно, антиклинальный перегиб, намечаемый по постели соленосной толщи, приурочивается к скважине № 4. Превышение ее над скважиной № 2 составляет 13 м, а над скважиной № 3 всего лишь 7,3 м. Замеры углов падения слоев по кернам скважины № 1 показывают, что в верхней части разреза соленосной толщи они колеблются в пределах 40—60°, в среднем 60—90°, а в нижней — 15—20°. Постель же соленосной толщи залегает практически горизонтально. Одновременно заметим, что при бурении ряда скважин в пластах каменной соли встречались ксенолиты доломитов в виде угловатых глыб. Все это указывает на активную роль каменной соли в процессе формирования Жигаловской структуры. Как и следовало ожидать, в наиболее приподнятой части структуры мощность соленосной толщи больше по сравнению с северо-западным ее крылом примерно на 430 м (рис. 1).

Для интерпретации геофизических материалов приведем данные, характеризующие плотность и магнитную восприимчивость пород как осадочного комплекса (чехол), так и фундамента синеклизы. Плотность гранитов фундамента (по Булайской скважине) составляет 2,65 г/см³, а пород нижнего

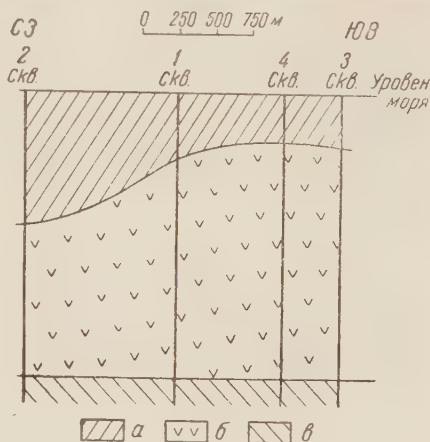


Рис. 1. Геологический разрез Жигаловской структуры. Нижний кембрий: а — ангарская, булайская, введенская свиты, б — соленосная толща, в — ангидритодоломитовый комплекс

кембрия — менее $2,5 \text{ г/см}^3$. Магнитная восприимчивость гранитов (по Булайской скважине) составляет $540 \times 10^{-6} \text{ CGSM}$, а для нижнекембрийских отложений — от $1,5 \times 10^{-6}$ до $70 \times 10^{-6} \text{ CGSM}$.

Как на Жигаловском поднятии, так и на его юго-западном продолжении (Тыптинская и Балыхтинская складки) Иркутским геофизическим трестом были проведены гравиметрические и наземные магнитометрические исследования.

Гравиметрические исследования рисуют поле с возрастающими значениями вертикальной составляющей (g_a) по направлению от Жигаловского (—94 мгл) к Балыхтинской структуре и далее на ЮЗ к р. Ангаре (—54 мгл).

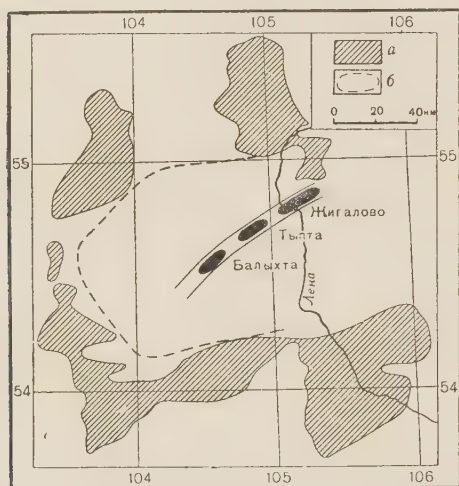


Рис. 2. Значения ΔT магнитного поля в районе Жигаловского и других поднятий. а — от +100 γ до 500 γ , б — от —100 γ до —300 γ

падных Приангарских участках территории. Последнее положение достаточно четко подтверждают материалы региональных магнитометрических исследований. Намечается, что структуры Жигаловского типа (Усть-Кульская, Каймоновская и др.) на магнитной карте попадают в зоны отрицательных магнитных аномалий.

Структуры Жигаловского типа приурочиваются почти к центральным частям магнитных минимумов (рис. 2). Как нам представляется, отрицательные и положительные магнитные аномалии отражают неровную поверхность фундамента Лено-Ангарской синеклизы. Так например, на площади, ограниченной Иркутском на ЮВ и Черемхово — на СЗ, наблюдаются четко выраженные магнитный и гравитационный максимумы, которые, как было доказано бурением, отвечают наиболее высокому положению фундамента синеклизы относительно соседних ее районов. На основе исследований этой площади, заключенной между Иркутском и Черемхово, В. Т. Мордовский выделил Половининский вал.

Мы предполагаем, что соляная тектоника в большей мере проявилась там, где соленосная толща имеет наибольшую мощность. Приуроченность положительных по форме структур с проявлением в них соляной тектоники к депрессионным участкам постели соленосного комплекса была доказана ранее Н. М. Страховым для Ишимбаевского района Западного Приуралья. Н. М. Страхов установил, что «вздутия кровли кунгура располагаются на глубочайшими артинскими депрессиями» (6). Из этого видно, что соляная тектоника проявляется в большей мере в глубоких депрессиях постели соленосной толщи и что как в центральной части Лено-Ангарской синеклизы, так и в Ишимбаевском Приуралье между рельефом постели соленосной

Этим самым как бы намечается, что в последнем районе более плотные породы относительно Жигаловской площади расположены ближе к дневной поверхности. Нам представляется, что этими породами являются граниты фундамента. Если это так, то и магнитное поле должно отражать близкую к этому картину. Что это именно так, видно по результатам магнитометрических исследований. Если район Жигалово очерчивается изодинамой —100 γ , —300 γ , то юго-западнее Балыхтинского района значение ΔT магнитного поля увеличивается до +300 γ . Эти значения далее возрастают на ЮЗ по направлению к р. Ангаре.

Как видно, в Жигаловском районе более активные в магнитном отношении породы погружены на большую глубину, чем на юго-западе.

толщи и рельефом ее кровли не устанавливается чего-либо общего. Иными словами, рельеф кровли соленосной толщи не позволяет однозначно решить вопрос о тектонике ее постели. Мы считаем, что размеры и форма локальных структур, осложненных соляной тектоникой, лимитируются величиной и конфигурацией впадины постели соленосной толщи. Это видно из того, что в небольших артинских мульдах Ишимбаевского Приуралья, размеры которых исчисляются величинами 5—6 км, в кунгурских отложениях развиваются структуры куполовидной формы, а в широких (40—80 км) и длинных (80—140 км) впадинах постели соленосной толщи центральной части Лено-Ангарской синеклизы положительные по форме структуры имеют удлиненную форму, и соотношение длинной и короткой осевых линий исчисляется величинами 30 : 1, в некоторых районах достигает 40 : 1.

В южных районах Лено-Ангарской синеклизы, в отличие от центральных районов ее, в надсоленосном карбонатном комплексе вырисовываются поднятия не удлиненной, а куполовидной формы. В пределах изученных площадей эти куполовидные структуры развиваются на крыльях прогиба постели соленосной толщи (Осинская, Тыретская складки). Соотношение рельефа соленосной толщи с тектоникой ее постели на валах типа Половининского точно не изучено.

Поступило
12 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Зайцев, *Вопр. геол.*, **1**, 1954. ² Б. А. Иванов, *Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР*, **1**, сер. геол. (1954). ³ В. Т. Мордовский, *ДАН*, **84**, № 5 (1952). ⁴ В. Т. Мордовский, Е. В. Кравченко, С. Ф. Федоров, *Геологич. строение южн. части Сибирской платформы*, Изд. АН СССР, 1953. ⁵ С. П. Ситников, *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 6 (1943). ⁶ Н. М. Страх ов, *Геология кунгура Ишимбаевского нефтеносного района*, Изд. МОИП, 1947.

А. А. ПРОНИН

ВЗАИМООТНОШЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕКТНИЧЕСКИХ СТРУКТУР ВОСТОЧНОГО СКЛОНА СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 25 VI 1956)

Изучение основных особенностей тектоники палеозоя и докембрия на восточном склоне Среднего и в северной части Южного Урала, а также наблюдения над мощностями, фациальным составом и территориальным распространением визейских угленосных отложений позволили сделать вывод о том, что в истории развития тектонических движений и формирования тектонических структур на восточном склоне Среднего и Южного Урала имели место существенные различия, которые не только обусловили неоднородность современного общего тектонического плана этих двух областей, но и предопределили территориальное размещение различных фациальных типов визейских угленосных отложений.

Как на Среднем, так и на Южном Урале, в пределах его восточного склона, в толще палеозойских и докембрийских пород выделяются два основных структурных этажа: нижний, сложенный докембрийскими породами и верхний, состоящий из пород палеозойских.

Характер складчатости этих двух основных структурных этажей имеет довольно резкие различия. Для нижнего этажа, не только на восточном склоне Урала, но и на его западном склоне, и в зоне Урал-Тау, характерна относительно пологая, или так называемая прерывистая (В. В. Белоусов) складчатость промежуточного типа с гребневидной формой складок, у которых западное крыло обычно является крутопадающим, а восточное пологопадающим, волнисто изогнутым, часто почти горизонтальным. Шарниры складок волнообразно поднимаются и погружаются, образуя пологие брахиструктуры. Наоборот, для верхнего этажа типичны узкие, линейно вытянутые складки с крутым наклоном крыльев.

Такое различие в характере складчатости нижнего и верхнего структурных этажей обусловлено различным возрастом складок. Пологие брахиструктуры нижнего этажа сформировались в одну из древнейших фаз складчатости на Урале, вероятно, в нижнепалеозойское время, а при более поздних тектонических движениях подвергались только несущественной переработке. Складки в палеозойских толщах верхнего этажа возникли в различные фазы тектонических движений среднего и верхнего палеозоя, когда нижний структурный этаж представлял, повидимому, уже жесткую, консолидированную массу, в которой палеозойские движения вызывали обширные сводовые поднятия, разрывы и образование поднятий и погружений горстового и грабенового типа или чешуйчатых структур.

На современном эрозионном срезе восточноуральской складчатости в области Среднего Урала мы имеем дело с равномерным чередованием в широтном направлении синклинальных погружений, образованных интенсивно дислоцированными палеозойскими породами верхнего структурного этажа с антиклинальными поднятиями, сложенными пологоскладчатыми толщами докембрийских пород.

В направлении с запада на восток нами выделяются здесь следующие

основные тектонические структуры, имеющие приблизительно одинаковые горизонтальные размеры в широтном направлении: 1) Уралтаусский антиклинорий, 2) Тагильско-Магнитогорский синклиний, 3) Салдинский антиклинорий, 4) Свердловский синклиний, 5) Ильменогорско-Сысертский антиклинорий; 6) Арамильский синклиний, 7) Адуйско-Мурзинский антиклинорий, 8) Алапаевско-Каменский синклиний, 9) Кымышловский антиклинорий, 10) Ирбитский синклиний.

На восточном склоне Южного Урала на современной дневной поверхности такого правильного чередования структур нижнего и верхнего этажей не наблюдается, здесь выступают главным образом обширные пологие антиклинальные структуры нижнего этажа, разделенные относительно неширокими зонами синклинального типа, сложенными породами среднего и верхнего палеозоя. Именно этим объясняется, что, например, породы докембрийской углисто-кварцитово-филлитовой свиты на Южном Урале местами обнажаются в направлении с запада на восток на десятки километров, как это имеет место по долине р. Уя, вниз от г. Троицка, по тракту из г. Челябинска в г. Миасс и в других районах.

В качестве основных элементов тектоники восточного склона Южного Урала, равнозначных перечисленным выше элементам тектоники Среднего Урала, А. А. Петренко (1949) выделил: 1) Восточноуральское поднятие, 2) Верхнетобольский прогиб, 3) Зауральское поднятие; при этом на фоне двух названных обширных антиклинальных поднятий местами располагаются неширокие синклинальные структуры наложенного типа, как, например, Полтаво-Брединская.

Основные тектонические структуры восточного склона Среднего Урала, таким образом, не являются продолжением однозначных структур восточного склона Южного Урала, взаимоотношение между ними имеет более сложную форму, которая характеризуется следующими основными особенностями. Синклинальные структуры восточного склона Среднего Урала, где имеет место наиболее полный разрез палеозойских отложений, от нижнего палеозоя до верхнего карбона включительно, при переходе в область восточного склона Южного Урала либо постепенно исчезают, либо превращаются в неглубокие синклинали наложенного типа.

Неоднородность морфологических типов и неодинаковый возраст основных тектонических структур восточного склона Среднего и Южного Урала обусловлены различными палеогеографическими и геотектоническими условиями, существовавшими здесь в палеозойское время. Территория восточного склона Южного Урала, расположенная восточнее области Магнитогорского погружения, в течение среднего и верхнего палеозоя представляла платформенного типа поднятие, поверхность которого почти непрерывно была сушей, покрывающейся в наиболее пониженных участках на короткие промежутки времени морскими водами. Наоборот, территория восточного склона Среднего Урала в течение палеозоя представляла погружающуюся геосинклиналиную область, почти непрерывно покрытую морем, в котором накапливались мощные, тысячеметровые толщи осадков.

О различии геотектонического режима на восточном склоне Среднего и Южного Урала в среднем и верхнем палеозое свидетельствуют следующие основные факты. В областях погружений на восточном склоне Среднего Урала, как уже отмечалось, имеет место наиболее полный разрез палеозойских отложений, а интересовавшие нас визейские угленосные отложения залегают с небольшим перерывом на турнейских или верхнедевонских отложениях. На Южном Урале, за исключением узкой зоны Полтаво-Брединской наложенной синклиналиной структуры и области Верхнетобольского прогиба, достоверные готландские и девонские отложения почти неизвестны. Нижнекаменноугольные угленосные отложения здесь часто лежат трансгрессивно на размытой поверхности различных палеозойских и докембрийских пород, образуя синклинальные структуры наложенного типа.

Граница между платформенной областью Южного Урала и геосинклинальной областью Среднего Урала обозначена довольно отчетливо. С юга на север, до широты г. Миасса эта граница проходит по восточному краю Магнитогорского погружения, далее она круто поворачивает на восток по направлению к пос. Кунашаку, г. Каменску-Уральскому, г. Камышлову, а дальше продолжается на север в направлении, близком к меридиональному.

Таким образом, принципиальное различие в тектонических планах восточного склона Среднего и Южного Урала заключается в том, что в пределах Среднего Урала при современном эрозионном срезе уральской складчатости мы имеем дело в областях упомянутых выше крупных антиклинальных поднятий с пологими складками древних фаз тектонических движений, а в погружениях — с молодыми сложно построенными палеозойскими структурами, причем оба типа структур равномерно чередуются в широтном направлении. На Южном Урале на обширных территориях денудацией вскрыты древние докембрийские и нижнепалеозойские структуры, тогда как молодые палеозойские структуры имеют ограниченное распространение и по своему характеру являются наложенными. Такое несоответствие в характере геологического строения этих двух соседних областей объясняется тем, что область восточного склона Среднего Урала в течение среднего и верхнего палеозоя представляла погружающуюся область геосинклинали, в то время как территория восточного склона Южного Урала представляла более стабильную платформенную область, которая при позднепалеозойских тектонических движениях подвергалась только некоторой переработке.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступило
14 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники, 1954. ² А. А. Петренко. Бюлл. МОИП, отд. геол., 24 (1) (1949).

И. Н. АНИКИН

О ВОЗМОЖНОСТИ КРИСТАЛЛИЗОВАТЬ ВОЛЬФРАМАТ КАЛЬЦИЯ ИЗ СИСТЕМЫ $\text{LiCl}-\text{CaWO}_4$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 23 IV 1956)

Прозрачные кристаллы шеелита (CaWO_4) достаточных размеров могут быть использованы в сцинтилляционных счетчиках как наиболее чувствительные сцинтилляторы для регистрации γ -излучения (^{1,2}). Синтез этих кристаллов весьма сложен, так как требует применения высокой температуры (около 1600°) при кристаллизации из расплава (^{3,4}); в воде же CaWO_4 практически нерастворим и при низкой температуре и атмосферном давлении из водных растворов не может быть получен.

Представляется перспективным получение таких кристаллов из раствора, где растворителем является расплав какой-либо определенным образом подобранной соли. Микрораскислы большинства магматогенных минералов были получены подобным способом еще в прошлом столетии (^{5,6}).

Для кристаллизации CaWO_4 , учитывая физико-химические и кристаллохимические особенности солей, было отобрано несколько солей, которые использовались в качестве растворителей шеелита: LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , Na_2WO_4 . Это соли с невысокой температурой плавления, смешивающиеся в жидком состоянии с CaWO_4 неограниченно, а в твердом не дающие твердых растворов; легко подвижные; хорошо растворимые в воде, что позволяет без труда отделять от них полученные кристаллы промывкой в воде; незначительные примеси этих солей в кристаллизуемом веществе не изменяют его свойств.

Исследование растворимости CaWO_4 показало, что наибольшей растворяющей способностью обладает расплав хлористого лития (рис. 1); в остальных же солях, в том числе и в солях с одноименным с растворимым веществом ионом (CaCl_2 , Na_2WO_4), шеелит растворяется весьма незначительно. Проведенные опыты показали, что получить кристаллы шеелита из систем $\text{NaCl}-\text{CaWO}_4$, $\text{KCl}-\text{CaWO}_4$, $\text{CaCl}_2-\text{CaWO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{CaWO}_4$ размером больше 2—3 мм не удается. Из системы $\text{LiCl}-\text{CaWO}_4$ получают кристаллы шеелита до 10—12 мм; это хорошо ограниченные (рис. 2, на вклейке к стр. 542) прозрачные кристаллы тетрагонально-дипирамидального габитуса с хорошо развитыми гранями (011), (112), (013). Большинство опытов велось при охлаждении по определенному режиму гомогенного расплава объемом до 30 см³ от 700° до его затвердевания (550°), после чего печь выключалась. В расплаве при определенном пересыщении происходило «самопроизвольное» возникновение зародышей, которые росли при отсутствии механического

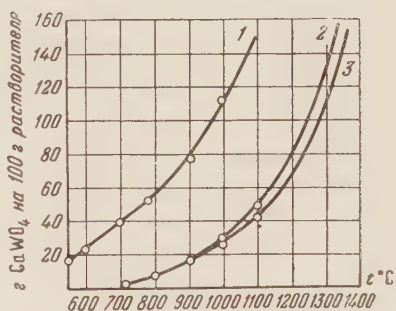


Рис. 1. Кривые растворимости вольфрамата кальция в расплавах 1 — LiCl , 2 — NaCl , 3 — KCl

перемешивания в расплаве. В этом случае кристаллы получались частыми внутри вследствие слишком быстрого роста из сильно пересыщенного раствора в начальный период кристаллизации. К периферии такие кристаллы становились прозрачными. Скорость роста прозрачного кристалла определена при наблюдении кристаллизации под микроскопом (⁷) и составляет 0,2—0,3 мм/час по оси *c*. Рост с большей скоростью из сильно пересыщенных растворов приводит к образованию дендритных, скелетных, зональных кристаллов.

Изучение процесса кристаллизации шеелита из системы $\text{LiCl}-\text{CaWO}_4$ убеждает в том, что для получения более крупных и прозрачных кристаллов необходимо вести кристаллизацию на затравке при непрерывном перемешивании расплава и снижении температуры или методом градиента температуры, подобно тому как осуществляется кристаллизация кварца (⁸).

Опыты по определению растворимости других не растворимых в воде тугоплавких соединений (CdWO_4 , CaF_2 , CaCO_3) в расплавах различных солей также показали, что и для них хлористый литий является наилучшим растворителем. Особенно велика растворимость вольфрамата кадмия, которая при 600° составляет 2,5 части на 1 часть хлористого лития. Использование LiCl в качестве растворителя позволяет вести кристаллизацию некоторых тугоплавких солей при довольно низких температурах.

Описанное свойство хлористого лития растворять ряд солей с высокой энергией кристаллической решетки объясняется, повидимому, наличием значительной поляризации большого аниона Cl^- маленьким катионом Li^+ и, вероятно, высокой диэлектрической константой расплава LiCl .

Поступило
15 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Moon, Phys. Rev., **73**, 10, 1210 (1948). ² C. C. Klick, J. H. Schumann, Phys. Rev., **75**, 10, 1606 (1949). ³ S. Zerfross, L. R. Johnson, O. Imbert, Phys. Rev., **75**, 10, 320 (1949). ⁴ R. H. Gillette, Rev. Scient. Instr., **21**, 4, 294 (1950). ⁵ П. К. Чирвинский, Искусственное получение минералов в XIX столетии, Киев, 1903—1906. ⁶ Р. Браунс, Химическая минералогия, СПб., 1904. ⁷ И. Н. Аннин, Зав. лаб., **7**, 805 (1956), ⁸ E. Buehler, Bell Labs. Rec., **31**, 7, 241 (1953).

Н. В. ЛОГВИНЕНКО и С. И. ШУМЕНКО
К ИЗУЧЕНИЮ ОБЛОМОЧНОГО КВАРЦА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 V 1956)

По методике, предложенной Г. Г. Леммлейном и В. С. Князевым⁽³⁾, мы изучили обломочный кварц в осадочных породах Донбасса, его северо-западных окраин и в восточной части Днепровско-Донецкой впадины (в отложениях карбона, перми, триаса, юры, мела, третичных и террасовых-четвертичных). Результаты исследования сведены в табл. 1.

В связи с тем, что в наших сборах юра представлена лишь одним образцом, данные по обломочному кварцу юрских отложений северо-западной окраины Донбасса мы приводим по Н. Е. Канскому⁽²⁾ (табл. 2).

Подавляющее большинство изученных образцов обладает сходной ассоциацией обломочного кварца. Преобладающей группой (от 32 до 65%) в этой ассоциации является полупрозрачный кварц, содержащий многочисленные включения пузырьков газа и жидкости. Второе место по процентному содержанию (от 12 до 35%) занимают кварцевые зерна с изометрическими пластинчатыми и идиоморфными включениями других минералов. Прозрачные и трещиноватые зерна кварца в общем равноправны, хотя в образцах киевского и харьковского ярусов преобладают прозрачные зерна (до 19%), а в триасовых — трещиноватые (до 22%). Кварцевые зерна с игольчатыми включениями составляют незначительный процент от общего числа зерен (обычно не более 5%).

Также незначительно содержание непрозрачных зерен кварца. За исключением карбоновых образцов, непрозрачный кварц содержится в количестве, не превышающем 4,5% от общего числа кварцевых зерен. Совсем мало (обычно не более 1,5%) зерен кварца регенерированного и опалесцирующего (без иголок).

Описанная ассоциация обломочного кварца, как уже было сказано, является общим фоном для большинства образцов. Довольно резкие отклонения отмечены для юрских песков с. Протопоповки Петровского района Харьковской обл. и для нижнекарбонового песчаника района ст. Кутейниково (Донбасс). Верхнеюрский образец из Протопоповки характеризуется резко повышенным содержанием кварцевых зерен с игольчатыми включениями, которые составляют 17,4% всех зерен кварца. Это же явление констатировано Н. Е. Канским на значительном материале по всей верхней юре северо-западных окраин Донбасса⁽²⁾. Нижнекарбоновый песчаник ст. Кутейниково характерен обилием регенерированных и частично ограненных зерен кварца. Этот тип зерен составляет здесь до 38% общего количества.

В сеноманском песке с. Протопоповки и в бучакских песках Красного Оскола зерна с игольчатыми включениями составляют до 8%, что в 2—3 раза больше, чем в других образцах сеноманских и бучакских песков (табл. 1). Резкое изменение ассоциации обломочного кварца по вертикали (нижний карбон, верхняя юра, бучакский ярус) заслуживает особого внимания, так как может быть использовано для корреляции разрезов. С этой целью необходимо изучить обломочный кварц отмеченных горизонтов на большем материале, отобранном на значительной площади.

Таблица 1

Число исследованных образцов	Возраст и местонахождение														Типы обломочного кварца
	1	2	1	2	1	4	1	1	1	1	1	6	1	1	
ст. Кутейнин-ково С ₁	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂	Р-н Лисичан-ска С ₂
Трещиноватый	6,0	9,4	11,5	8,0	9,4	14,8	14,0	21,6	19,5	8,9	21,4	20,6	12,1	10,8	15,9
С изометрич. вклоч.	18,2	16,9	14,4	31,6	34,9	24,4	12,3	23,1	29,1	23,1	3,6	18,1	22,0	28,2	24,1
С игольчатыми вклоч.	4,9	0,7	1,0	1,6	0,9	1,7	2,3	3,6	17,4	4,1	4,3	7,4	3,6	2,4	3,3
Полупрозрачный	30,0	61,1	58,0	39,2	40,5	48,3	56,1	37,1	18,7	33,9	38,4	40,9	42,3	36,6	43,9
Непрозрачный	—	5,3	4,5	8,9	2,6	0,8	1,5	2,7	3,3	2,6	—	3,8	0,7	1,7	1,0
Прозрачный	5,1	5,5	10,5	6,5	11,1	10,3	13,7	11,0	11,0	9,8	15,9	7,6	18,3	19,2	11,3
Опалесцирующий	—	0,3	—	0,3	0,2	—	—	0,3	0,4	0,3	—	1,5	0,7	1,0	1,0
Регенерированный	38,8	0,9	—	3,9	0,2	—	—	0,7	0,4	0,3	—	—	—	—	—

Содержание в процентах

Трещиноватый	6,0	9,4	11,5	8,0	9,4	14,8	14,0	21,6	19,5	8,9	21,4	20,6	12,1	10,8	15,9
С изометрич. вклоч.	18,2	16,9	14,4	31,6	34,9	24,4	12,3	23,1	29,1	23,1	3,6	18,1	22,0	28,2	24,1
С игольчатыми вклоч.	4,9	0,7	1,0	1,6	0,9	1,7	2,3	3,6	17,4	4,1	4,3	7,4	3,6	2,4	3,3
Полупрозрачный	30,0	61,1	58,0	39,2	40,5	48,3	56,1	37,1	18,7	33,9	38,4	40,9	42,3	36,6	43,9
Непрозрачный	—	5,3	4,5	8,9	2,6	0,8	1,5	2,7	3,3	2,6	—	3,8	0,7	1,7	1,0
Прозрачный	5,1	5,5	10,5	6,5	11,1	10,3	13,7	11,0	11,0	9,8	15,9	7,6	18,3	19,2	11,3
Опалесцирующий	—	0,3	—	0,3	0,2	—	—	0,3	0,4	0,3	—	1,5	0,7	1,0	1,0
Регенерированный	38,8	0,9	—	3,9	0,2	—	—	0,7	0,4	0,3	—	—	—	—	—

Вопрос о генезисе выделяемых типов обломочного кварца освещен очень слабо, что делает их классификацию почти чисто морфологической. Между тем решение этого вопроса имеет первостепенное значение.

В. П. Батулин (1) приводит классификацию кварца Мэкки и Сорби. Мэкки в 1896 г. дал приблизительную классификацию обломочного кварца. Кварц без включений или с включениями, не поддающимися определению, он отнес к кварцу кристаллических сланцев и гнейсов. Зерна кварца с правильными включениями, иголками (апикулярные включения) и пузырьками Мэкки относит к кварцу гранитов и кварцевых диоритов.

По степени идиоморфизма Кайе в 1929 г. выделяет: 1) зерна совершенно неправильные — кварц гранитов; 2) округлые зерна из мелкозернистых гранитных пород с идиоморфным кварцем («гранулитовые» породы); 3) и 4) зерна корродированные и в виде бипирамидальных кристаллов со слабо развитой призмой — кварц, поступивший из эффузивов; 5) удлиненные и уплощенные зерна кварца из кристаллических сланцев.

Большого внимания заслуживает указание В. Н. Лодочникова о том, что сильной трещиноватостью отличается кварц, бывший первоначально высокотемпературным, а мутный кварц, переполненный мельчайшими включениями жидкости, характерен для некоторых гидротермальных жил (4).

М. С. Швецов (5) считает, что кварц без включений или с правильными кристаллическими включениями происходит из метаморфических пород, кварц с газообразными или игольчатыми включениями — из глубинных. Это положение не может быть признано без оговорок, хотя бы потому, что водянопрозрачный кварц может иметь жильное происхождение.

Г. Г. Леммлейн и В. С. Князев

группируют кварцевые зерна в три группы: 1) непрозрачный, полупрозрачный и трещиноватый кварц, 2) кварц с игольчатыми включениями и опалесцирующий кварц, 3) кварц с изометрическими и пластинчатыми включениями, без включений, кварц регенерированный. Первую группу вторые считают группой жильного происхождения.

Изученные нами образцы показывают, что, если считать всю первую группу обломочного кварца группой жильного происхождения, то окажется, что от 50 до 70% обломочного кварца в псаммитовых породах северо-западных окраин Донбасса и сопряженной с ним области Днепровско-Донецкой впадины составляет кварц, поступивший при разрушении кварцевых жил. Такое утверждение, по меньшей мере мало вероятно. Точно так же нельзя согласиться с тем, что трещиноватый кварц целиком гидротермального происхождения. В шлифах метаморфических пород Украинской кристаллической плиты нами обнаружено присутствие трещиноватого кварца в значительных количествах. Таким образом, вопрос о генезисе полупрозрачного и трещиноватого кварца весьма сложен и отнесение этого кварца полностью к жильному кварцу явно ошибочно. Скорее всего, основная масса трещиноватого и полупрозрачного кварца псаммитовых пород северо-западной окраины Донбасса поступала из магматических и метаморфических пород. Более вероятно жильное происхождение непрозрачного (молочного кварца).

Самый распространенный тип полупрозрачных кварцевых зерен требует, к сожалению, особых методов исследования (например, метод Н. П. Ермакова или метод Х. С. Скотта). Вероятно, этот тип кварцевых зерен, так же как и трещиноватые зерна, имеет различный генезис.

Таблица 2

По данным Н. Е. Канского

Возраст	Типы обломочного кварца	г. Кременец	Б. Каменка	Сух. Каменка	х. Бурхановский	Протопоповка	с. Маячка
J ₃	Непрозрачный	17	15	16		18	15
	Полупрозрачный	43	40	42		48	44
	Трещиноватый	11	12	14		6	12
	Без включений	23	25	20		21	21
	С игольчатыми включениями	6	8	8		8	8
J ₂	Непрозрачный		9	9	8		8
	Полупрозрачный		51	52	56		54
	Трещиноватый		7	11	11		12
	Без включений		33	28	25		27
	С игольчатыми включениями		—	—	—		—

Кварц с игольчатыми включениями и опалесцирующий кварц Г. Г. Леммлейном и В. С. Князевым объединены в одну группу. В просмотренных нами образцах действительно более половины опалесцирующих зерен содержали игольчатые включения (чаще всего рутила), что дает право предполагать сходный генезис этих типов кварцевых зерен. Иголки рутила или актинолита в большинстве случаев располагаются беспорядочно, но некоторые зерна имеют явно закономерное расположение большинства иголок (обычно в двух или трех направлениях). Очень редки зерна, в которых иголки расходятся пучком, как бы от места прикрепления кристалла кварца к какому-то субстрату. По аналогии с кварцем «волосатиком» можно предполагать

кварцевые и пегматитовые жилы как один из источников кварцевых зерен с игольчатыми включениями и зерен опалесцирующего кварца.

Относительно регенерированного кварца нужно отметить, что в изученных нами образцах типичная регенерация наблюдалась редко. Более часты зерна частично ограненные без ясно различимого внутреннего зернистости (возможно новообразование в осадке).

Изучение генезиса обломочного кварца является делом первостепенной важности, так как, только зная генезис различных типов кварца, можно с достаточным основанием применять этот метод при палеогеографических реконструкциях. Метод необходимо стандартизировать (выбор размерной фракции, принцип отнесения к тому или другому типу, способ подсчета) во избежание субъективизма в оценке.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Б а т у р и н, Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам, Изд. АН СССР, 1947. ² Н. Е. К а н с к и й, ДАН, **102**, № 4 (1955). ³ Г. Г. Л е м м л е й н, В. С. К н я з е в, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1951). ⁴ В. Н. Л о д о ч н и к о в, Главнейшие породообразующие минералы, 1955. ⁵ М. С. Ш в е ц о в, Петрография осадочных пород, 1948.

Н. Н. СИНЕЛЬНИКОВ

О КРИСТОБАЛИТЕ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИИ В ТРИДИМИТ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 27 IV 1956)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что в каждом зерне кварца при обжиге его с минерализатором (Na_2CO_3) протекают одновременно два процесса: превращение кварца в кристобалит и кристобалита в тридимит. В настоящем сообщении приводятся некоторые новые данные по превращению кристобалита в тридимит. В наших опытах мы исходили из кристо-

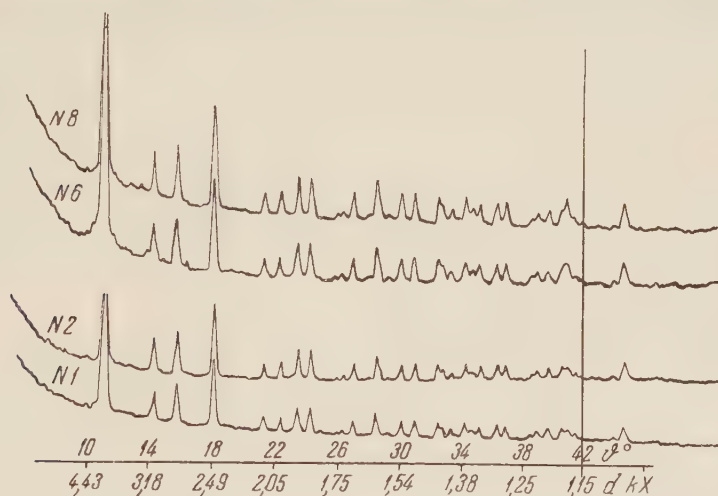


Рис. 1. Рентгенограммы четырех образцов кристобалита, снятые на ионизационной установке (см. табл. 1). Образец № 1: 1600° , 3 часа, 3% Na_2CO_3 ; № 2 — 1600° , 10 мин., 0,05% Na_2CO_3 ; № 6 — 1400° , 5 мин., 3% Li_2CO_3 ; № 8 — 1200° , 10 мин., 3% K_2CO_3

балита, приготовленного в соответствии с результатами, полученными ранее ⁽¹⁾. В табл. 1 приведены условия образования кристобалита.

Ранее мы считали, что роль минерализатора сводится лишь к образованию первых зародышей кристобалита на поверхности зерна кварца ⁽¹⁾. Однако более подробное исследование показало, что одного начала процесса недостаточно для завершения процесса перерождения всего зерна. При недостатке минерализатора процесс превращения останавливается и дальнейший самый продолжительный обжиг не приводит к завершению процесса, т. е. наряду с кристобалитом в центре каждого зерна остается неперерожденный кварц. Если же к таким зернам добавить лишь около 0,05% Na_2CO_3 , то процесс превращения заканчивается в каждом зерне. Эти факты заставляют нас сделать предположение о том, что образование кристобалита идет лишь при непосредственном участии очень небольшого количества минерализатора, ионы которого входят в решетку кристобалита.

На рис. 1 представлены рентгенограммы четырех образцов кристобалита, полученные на ионизационной установке. Различия в рентгенограммах оказались весьма незначительными. Величина и положение основных максимумов точно совпадают для всех образцов между собой, а также с табличными данными для низкотемпературного кристобалита. Были также

сняты рентгенограммы порошков на медном излучении в камере диаметром 143,5 мм и с никелевым фильтром. В табл. 2 приведены средние для всех образцов кристобалита величины основных межплоскостных расстояний, отвечающих большим углам скольжения. Расчет рентгенограмм показал, что здесь также не наблюдается смещения линий.

Таблица 1

Способы получения образцов кристобалита

№ образцов	Размер зерен кварца в μ	Температура обжига в $^{\circ}\text{C}$	Минерализатор и его количество	Время обжига
1	125—147	1600	3% Na_2CO_3	3 ч.
2	125—147	1600	0,05% Na_2CO_3	10 м.
3	36—42	1600	0,01% K_2CO_3	2 ч.
4	125—147	1400	3,0% Na_2CO_3	10 м.
5	125—147	1400	3,6% K_2CO_3	10 м.
6	125—147	1400	3,0% Li_2CO_3	5 м.
7	2—5	1400	3,0% Na_2CO_3	30 сек.
8	2—5	1200	3,0% K_2CO_3	10 м.

Спектральный анализ препаратов кристобалита, полученных при минимальном и максимальном количестве минерализатора (образцы №№ 1 и 2) показал, что в обоих образцах, несмотря на разные условия их получения, сохраняется примерно одинаковое количество щелочи, соответствующее величине порядка 0,01% Na_2O . Предварительно образцы кристобалита были отмыты в горячей воде и в 20% растворе плавиковой кислоты.

Микроскопическое исследование показало, что все образцы кристобалита имеют близкие показатели преломления, лежащие в пределах $1,486 > n_{\text{ср}} > 1,483$, за исключением образца № 1, показатель преломления которого

$n_{\text{ср}} > 1,483$, за исключением образца № 1, показатель преломления которого

Таблица 2

Величины межплоскостных расстояний

Угол скольжения $\gamma_{\text{ср}}$ в градусах	44,70	51,12	51,50	64,69	70,47	75,00
Межплоскостное расстояние $d_{\text{ср}}$ в кХ	1,0924	0,9872	0,9114	0,8503	0,8156	0,7950
Наибольшее отклонение $\pm \Delta d$ от $d_{\text{ср}}$ в кХ	0,0007	0,0006	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001

несколько выше и лежит в интервале $1,489 > n_{\text{ср}} > 1,486$. Все образцы кристобалита оптически анизотропны, и сила двойного лучепреломления находится в пределах стандартной величины для кристобалита.

Таким образом, различие в структуре и свойствах кристобалита, получаемого в разных условиях, настолько мало, что нельзя говорить о существовании различных форм кристобалита (^{2,3,7}).

Лишь наблюдение за температурой $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения показало, что для различных образцов кристобалита в ряде случаев можно наблюдать закономерное изменение этой температуры. Эти опыты велись в условиях, когда заведомо не происходит превращения части кристобалита в тридимит. Оказалось (табл. 3), что изменение температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения кристобалита происходит: а) при увеличении времени выдержки кристобалита при данной температуре, б) при уменьшении размеров обжигаемых зерен, в) при увеличении количества вводимого минерализатора, г) по мере прохождения процесса перерождения в глубь зерна. Это изменение температуры может быть связано с количеством входящего в решетку кристобалита иона-минерализатора. Действительно, при выполнении любого из четырех указанных пунктов создаются условия для более интенсивного его внедрения.

Условия получения кристобалита для изучения процесса превращения его в тридимит были аналогичны условиям получения образца № 4. Приготовленный таким образом кристобалит выдерживался в печи при различных температурах. Количество образовавшегося тридимита определялось по величине теплового эффекта $\gamma \rightarrow \beta$ -превращения при температуре $t \approx 117^{\circ}$. Опыты показали (рис. 2), что скорость образования тридимита в области $1000—1450^{\circ}$ сохраняется почти постоянной во всем этом интервале температур. Этот результат указывает на то, что количество образовавшегося

тридимита зависит, подобно кристаллизации стекла, не только от абсолютной температуры, но и от величины переохлаждения кристобалита, которое будет тем больше, чем ниже температура обжига.

При исследовании процесса превращения кристобалита в тридимит было замечено также, что с появлением в образце некоторого количества тридимита количество кристобалита быстро уменьшается и исчезает полностью до того, как образовалось соответствующее количество тридимита. Это привело к мысли о существовании промежуточной между кристобалитом и тридимитом модификации кремнезема. О возможном существовании подобных модификаций кремнезема сообщалось в литературе (4). Более подробное исследование показало, однако, что в этих случаях образуется не новая модификация кремнезема, а создаются

условия, при которых высокотемпературный кристобалит при охлаждении превращается в низкотемпературную форму.

Некоторые авторы доказывали возможность существования высокотемпературного кристобалита при комнатной температуре (5,6). Однако другие определяли изотропную модификацию, которая наблюдается, например, при изготовлении динаса, как метастабильный кристобалит, инертный в оптическом отношении, но обладающий всеми остальными данными, сходными с низкотемпературным кристобалитом (8).

Исследуя превращение узкой по размерам зерен фракции кварца, нам удалось при помощи рентгеноструктурного анализа показать существование высокотемпературного кристобалита при комнатной температуре. На рис. 3 представлены кривые интенсивностей, снятые на ионизационной установке. Зерна кварца размером 125—147 μ с 3% Na_2CO_3 обжигались в печи 2 часа при температуре 1400°. Рентгенограммы образца, снятые при температуре 280 и 220°, представлены кривыми 1 и 2 (рис. 3). На этом же

рисунке помещены рентгенограммы кристобалита, снятые при 220° — кривая 4 (β -кристобалит) и при 280° — кривая 3 (α -кристобалит). Здесь же приведена рентгенограмма высокотемпературного тридимита — кривая 5. Анализ кривых показал, что исходный образец состоит из тридимита и высокотемпературного кристобалита, который при охлаждении не переходит в низкотемпературную форму. Существование высокотемпературного кристобалита при комнатной температуре объясняется характером прорастания тридимита сквозь зерна кристобалита. Это прорастание происходит по некоторым многочисленным и взаимно-пересекающимся плоскостям внутри зерна (рис. 4 вклейке к стр. 542) с образованием характерного переплетения копьевидных двойников. Тем самым в зерне создается своеобразная сетка — скелет новой фазы. Старая фаза — кристобалит, при достаточном количе-

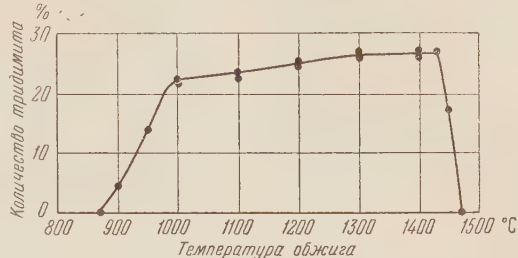


Рис. 2. Кривая образования тридимита при обжиге кристобалита при различных температурах. Время обжига — 2 часа

Таблица 3

Размер зерен в μ	Na_2CO_3 в %	Температура обжига в °C	Время обжига мин.	Температура перехода в °C	Перерождение в %
2—5	3,0	1400	0,5	244,0	100
2—5	3,0	1400	1,0	251,0	100
2—5	3,0	1400	5,0	255,0	100
2—5	3,0	1400	10,0	257,5	100
2—5	1,0	1400	10,0	247,8	100
53—74	1,0	1400	10,0	245,0	100
25—147	1,0	1400	10,0	237,0	100
53—74	1,0	1400	10,0	245,0	100
53—74	0,1	1400	10,0	231,0	100
53—74	0,01	1400	10,0	227,5	100
25—147	3,0	1150	10,0	260,0	8
25—147	3,0	1200	10,0	247,0	18
25—147	3,0	1250	10,0	236,0	60
25—147	3,0	1300	10,0	229,0	85

стве тридимита, оказывается заключенной в небольших ячейках новой фазы. При охлаждении образца кристобалит оказывается не в состоянии сократиться в объеме в точке $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода и остается поэтому в высоко температурной форме.

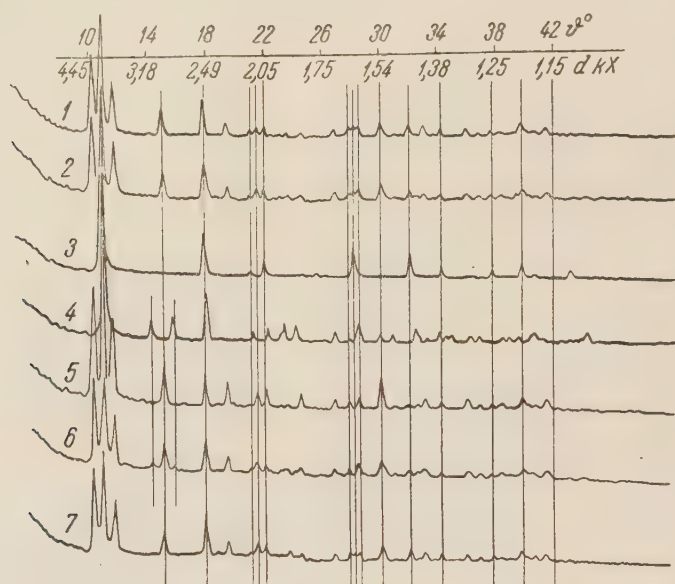


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, снятые на ионизационной установке при различных температурах. 1 — 125—147 μ , 3% Na_2CO_3 , 1400°, 2 часа, $t = 280^\circ$; 2 — то же, $t = 220^\circ$; 3 — α -кристобалит, $t = 280^\circ$; 4 — β -кристобалит, $t = 220^\circ$; 5 — α -тридимит, $t = 220^\circ$; 6 — образец № 1 размельчен, частицы $\leq 1 \mu$, $t = 220^\circ$; 7 — то же, $t = 280^\circ$

Этим же можно объяснить постепенное снижение температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения кристобалита, которое обычно наблюдается при превращении кристобалита в тридимит⁽⁸⁾.

Интересно отметить, что если зерна исходного образца (125—147 μ , 3% Na_2CO_3 ; 1400°; 2 часа) тщательно растереть в ступке и путем многократного отстаивания в воде отобрать фракции $< 1 \mu$, то количество тридимита в этих фракциях остается то же, что и в исходных зернах. Однако в них вновь появляется тепловой эффект, соответствующий присутствию некоторого количества низкотемпературного кристобалита. Рентгеноструктурный анализ также подтвердил переход части кристобалита из высокотемпературной формы в низкотемпературную лишь за счет простого растирания зерен (рис. 3, кривая 6). При нагреве этих тонких фракций образца до 280° соответствующая рентгенограмма (кривая 7) подтверждает сходство структур этих фракций с исходным образцом, из которого они были получены (кривые 7 и 1).

Все приведенные в работе рентгенограммы сняты Ю. Г. Соколовым, за что автор выражает ему глубокую благодарность.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
12 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Синельников, ДАН, 106, 870 (1956). ² И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 81, 887 (1951). ³ И. Е. Дудавский, С. Д. Иозельсон, Огнеупоры, 16, 26 (1951). ⁴ W. Lewcock, J. H. Wylde, Trans. Brit. Ceram. Soc., 52, No. 5, 295 (1953). ⁵ J. Levin, E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 54, 828 (1932). ⁶ J. W. Greig, J. Am. Chem. Soc., 54, 2846 (1932). ⁷ Д. С. Белянкин, Н. Г. Казнакова, Тр. Петрографич. инст., в. 6 (1934). ⁸ Н. Н. Синельников, ДАН, 102, 555 (1955).

А. Б. ТРАВИН

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ДИНАМОМЕТАМОРФИЗМА В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 3 V 1956)

На основании изучения большого фактического материала, собранного о многим угольным месторождениях СССР, в настоящее время убедительно показано преобладающее значение глубинного (регионального) метаморфизма. Это положение, разделяющееся почти всеми геологами и углепетрографами, может считаться на сегодня общепризнанным. Вопрос же о роли динамического фактора при метаморфизации углей продолжает оставаться дискуссионным. Попытки некоторых геологов-угольщиков полностью отрицать влияние динамометаморфизма нам представляются недостаточно обоснованными^(1,2).

Автором в 1954 г. проводилось петрографическое исследование углей Изовского месторождения Кузбасса, расположенного на севере бассейна, близ крупного надвига девонских пород на угленосные отложения баахонской свиты. Исследованные угли отличаются весьма интенсивной нарушенностью, сопровождающейся развальцеванием и превращением угля в порошкообразную массу. По выходу летучих (V^r 13,6—16,9%) и толщине слоя ($Y = 8$ мм) угли относятся к тощим, спекающимся.

Под микроскопом в простом отраженном свете наблюдается отчетливо выраженная микроплойчатость, многочисленные микросмещения и дробление фюзенизированных остатков. Многие ксилено-фюзеновые линзы как бы растащены среди основной витренизированной массы, являвшейся, очевидно, достаточно пластичной и податливой для проникновения в нее более твердых фюзенизированных частиц. Об этом же свидетельствует заложение витренизированным веществом тонких трещин.

В отраженном свете при скрещенных николях в описываемых углях среди изотропной в целом массы наблюдаются отчетливо поляризующие участки витренизированного вещества, которые приурочиваются к зонам микросмятий. На рис. 1 поляризующая зона (а) в полоске кларено-диорена располагается под острым углом к слоистости и подчеркивается дезориентированным положением некоторых форменных элементов, изменяющих в ее пределах свое обычное послойное расположение.

Необходимо заметить, что в углях под влиянием давления вышележащих толщ развивается послойная ориентировка структурных элементов. Это приводит к тому, что в антрацитах и полуантрацитах, испытавших глубокий метаморфизм, отчетливо проявляется в отраженном поляризованном свете параллельное и более или менее одновременное погасание одноименных компонентов. Наиболее ярко поляризуют витренизированные и сравнительно слабо фюзенизированные компоненты.

В углях, претерпевших резко выраженный динамический метаморфизм (при интенсивном складкообразовании), наблюдается иногда наложение на основную систему послойно оптически ориентированных элементов другой системы, занимающей секущее положение по отношению к первой (рис. 2).

Такие перекрещивающиеся системы оптически ориентированных элементов и неравномерно поляризующие участки с облачным погасанием неоднократно удавалось видеть под микроскопом в антрацитах Горловского бассейна, которые формировались в условиях интенсивного бокового давления в узкой полосе угленосных осадков, зажатых между зоной Колыванской складчатости и Салаирским краем.

Для изучения влияния высокотемпературного прогрева на изменение оптических свойств углей нами были поставлены следующие опыты. Образцы углей разной степени метаморфизма (газовый, слабо спекающийся и коксовый, хорошо спекающийся) были помещены в трубчатую силитовую печь, где они прогревались без доступа кислорода. Температура повышалась на 3° в минуту. При достижении 1300° образцы выдерживались в течение 3 час. Опыты проводились при обычном атмосферном давлении.

Изучение испытанных образцов под микроскопом в поляризованном свете показало, что в результате прогрева произошло некоторое усиление анизотропности вещества обоих углей. Однако высокотемпературный прогрев оказал пивелирующего действия на степень анизотропии углей, несмотря на то, что температура опыта значительно превышала ту, которую они могли иметь в момент наибольшего погружения угленосной толщи.

В образце газового угля после прогрева наблюдался очень слабый анизотропизм как основной сплавившейся массы, так и отдельных участков дилатона, заключенных в ней и не подвергшихся плавлению. Образец коксового угля обнаружил более резко выраженный анизотропизм (рис. 3). Анизотропные участки возникают чаще всего среди сплавившейся массы угля на периферии крупных пор в виде каемок с мозаичным погасанием. Появление их может быть отнесено за счет распирающего давления газов, энергично выделявшихся из угля в процессе его термоллиза.

Из сказанного следует, что различия в степени метаморфизма и анизотропизма углей, создавшиеся под влиянием длительно действовавших давлений и температур, не снимаются кратковременным, хотя и очень высоким температурным прогревом.

В углях, испытывавших сильные динамические напряжения, имеет место оптическая переориентировка структурных единиц с вероятным качественным изменением вещества углей. Степень молекулярной перегруппировки и связанных с нею качественных изменений, очевидно, должна зависеть от интенсивности динамических напряжений, с одной стороны, и от степени предшествующей метаморфизации органической массы углей, которую они имели к моменту воздействия на них динамических усилий, с другой.

Таким образом, ведущим фактором при развитии анизотропизма в углях является, по видимому, статическое давление, а в зонах интенсивной складчатости, кроме того, и боковое.

Несомненно, что высокие температуры, особенно в условиях их длительного воздействия, также способствуют развитию анизотропизма в углях. Однако основная роль тепла заключается скорее в термическом воздействии на органическую массу, сопровождающемся выделением газообразных продуктов, полимеризацией и поликонденсацией вещества углей.

Влияние высоких температур и больших давлений на вещество углей подтверждается данными микроскопического исследования продуктов глубокого, контактового и диамотермального метаморфизма углей. Наилучшие исследования показывают, что антрациты, образовавшиеся на больших глубинах, в условиях повышенных температур, под воздействием статического и бокового давлений (Донбасс, Горлбасс), характеризуются наиболее отчетливо выраженным анизотропизмом, упорядоченной и более или менее равномерной поляризацией. В антрацитах и полуантрацитах, образовавшихся в условиях контактового воздействия на них изверженных пород (дайки и небольшие силлы), такой упорядоченной поляризации не наблюдается. Здесь наблюдается неравномерная, как бы пятнистая или точечная поляризация, при которой в пределах даже одного и того же растительного

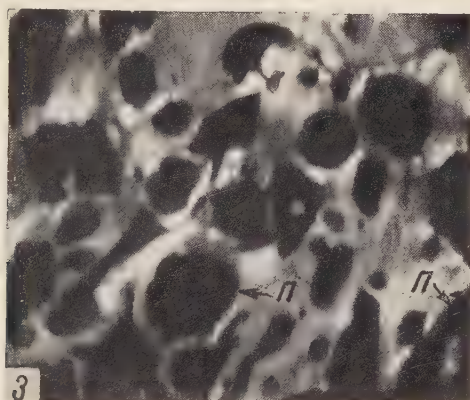
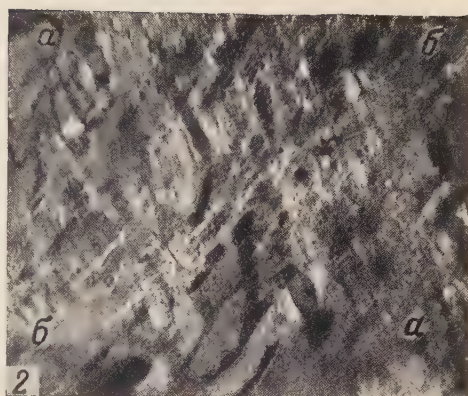
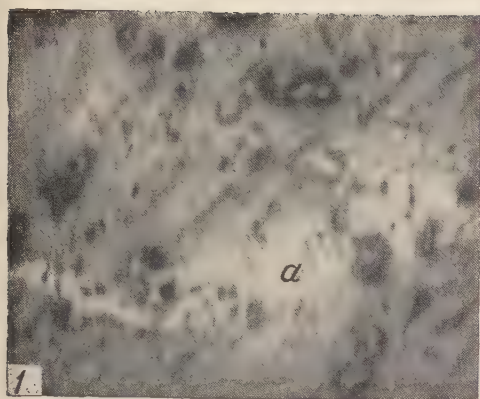


Рис. 1. Анизотропный участок (α), приуроченный к зоне микросмятия среди кларендюрена. Тощий уголь; снято в отраженном поляризованном свете. 74 $\times$

Рис. 2. Антрацит. Две взаимно-перекрещивающиеся системы оптически ориентированных элементов: $\alpha\alpha$ — параллельно слоистости и $\beta\beta$ — под острым углом (65°) к ней. Снято в поляризованном отраженном свете. 74 $\times$

Рис. 3. Продукты термической обработки коксового угля, подвергавшегося нагреву до 1300° . Снято в поляризованном отраженном свете. 100 $\times$

рагмента встречаются участки с различной степенью анизотропизма. Антрациты, претерпевшие контактовый метаморфизм, нередко отличаются от антрацитов глубинного происхождения более резко выраженной микропористостью и менее равномерной степенью метаморфизма органической массы.

Поступило
3 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Травин, Тр. ГТИ АН СССР, в. 10 (1950). ² А. Б. Травин, Тр. Всесоюзн. совещ. по химии и генезису тверд. горюч. ископаемых, 1953.

В. А. ЧЕРНОВ и Н. И. БЕЛЯЕВА

О СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОЧВАХ ПОГЛОЩЕННЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 31 VII 1956)

В работах (¹, ²) были рассмотрены взгляды на природу почвенной кислотности и история этого вопроса. Общеизвестно, что при обработке почв искусственно лишенных поглощенных оснований, 1,0 н раствором KCl в фильтрате последнего одновременно обнаруживаются ионы алюминия и водорода.

Совокупность литературных и собственных экспериментальных данных (¹) позволила нам сделать вывод, что почвы, искусственно лишенные поглощенных оснований, в адсорбированном состоянии содержат ионы алюминия, способные к обмену с другими катионами раствора. В той же работе было указано, что почвы, насыщенные ионами водорода, представляют собой неустойчивую систему и с течением времени переходят в более устойчивое соединение — почву, насыщенную ионами алюминия.

Следовательно, еще до прибавления хлористого калия почва содержит в адсорбированном состоянии ионы алюминия, которые переходят в раствор хлористого калия вследствие прямого обмена на катионы калия, а не образуются в результате вторичной реакции в процессе обработки почвы раствором KCl.

Мы провели опыты по многократной попеременной обработке образцов почв растворами 0,05 н HCl и 1,0 н KCl (²). В фильтрате KCl мы всегда находили ионы H и Al после предварительной обработки почв раствором соляной кислоты. При строго ритмичном проведении опытов с увеличением порядка обработки образцов почв кислотой доля участия ионов водорода в обмене кислотности растет, а ионов алюминия падает. Однако эти опыты показали, что соотношение ионов водорода и ионов алюминия, вытесненных раствором хлористого калия из образца почвы, зависит от времени, прошедшего с момента конца обработки почвы кислотой до начала ее обработки раствором хлористого калия.

Эти данные не могут быть объяснены с точки зрения «гипотезы обмена водорода», так как по этой гипотезе оба фильтрата KCl должны иметь одинаковые количества ионов водорода и алюминия. В то же время они легко объясняются, исходя из того, что почва, хранившаяся во влажном состоянии, содержит больше алюминия и меньше водорода по сравнению с другой навеской почвы.

В настоящей работе приводятся данные о скорости реакции замещения адсорбированных ионов водорода ионами алюминия и о влиянии удаления из почвы поглощенных катионов на скорость реакции замещения.

Опыты проведены с образцами почв, взятыми из горизонтов A₁ и B дерново-подзолистой почвы. Так как образцы имели относительно небольшую емкость поглощения, то в целях большей точности исследования для проведения опытов из них выделялась фракция менее 0,01 мм. Поглощенные основания удалялись из образцов почв двумя способами: обработкой 0,05 н раствором HCl и путем электродиализа. Приготовленные таким способом

образцы почв, после различных сроков их выдерживания во влажном состоянии, обрабатывались 1,0 н раствором KCl и в фильтратах последнего определялись: общая титрирная кислотность, значение pH и содержание алюминия.

На рис. 1 представлены данные отношений H/Al , полученные для фильтратов хлористого калия из образцов почв, взятых из горизонтов A_1 , A_2 и В, обработанных 0,05 н раствором HCl при комнатной температуре.

Наши опыты показали, что в фильтратах, полученных немедленно после обработки образцов раствором HCl, ионы водорода в процентах от суммы ионов водорода и алюминия составляют для образцов почв, получен-

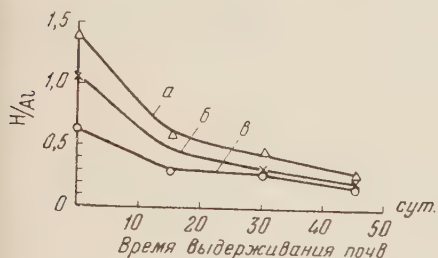


Рис. 1

Рис. 1. Изменение величины H/Al в зависимости от времени для образцов почвы, обработанных 0,05 н HCl, а — образец из горизонта A_1 , б — из горизонта A_2 , в — из горизонта В

Рис. 2. Изменение величины H/Al в зависимости от времени и способа насыщения почвы: а — обработка 0,05 н HCl, б — электродиализ

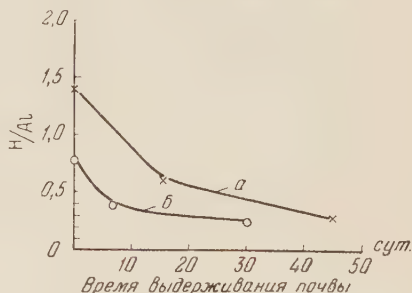


Рис. 2

ных из горизонтов A_1 , A_2 и В, соответственно 58,3; 51,5; 38,7%. Следовательно, по величинам H/Al образцы почв, взятые из различных горизонтов, можно расположить в следующий ряд: $A_1 > A_2 > В$.

Возникает вопрос, почему в фильтратах хлористого калия, полученных немедленно после промывания образцов почв 0,05 н раствором HCl, обнаруживается вытеснение от 42 до 61 % ионов водорода от суммы $H+Al$.

Это объясняется, как нами уже выше было указано, двумя причинами:

Первая, основная причина заключается в том, что в почве, насыщенной ионами водорода, последние с той или иной скоростью замещаются ионами алюминия. Это замещение начинается с того момента, когда прекращается обработка почвы раствором кислоты и начинается промывание ее от избытка свободной кислоты.

Вторая причина заключается в том, что при взаимодействии с почвой соляная кислота переводит в раствор то или иное количество ионов алюминия, поэтому при обработке ею почв последние поглощают из раствора не только ионы водорода, но и ионы алюминия.

Другими словами, почвы содержат в поглощенном состоянии ионы алюминия, которые переходят в раствор KCl, если даже они обрабатываются последним немедленно после промывания их раствором HCl.

Из формы кривых рис. 1 видно, что скорость реакции замещения адсорбированных ионов водорода ионами алюминия с течением времени постепенно понижается для всех образцов почв.

В начальный период времени наблюдается большая разница в скорости реакции для разных образцов почв. К концу опыта (45 суток), когда ионы водорода составляли 22,5; 17,4 и 14,2% от суммы ионов водорода и алюминия, разница в скорости реакции постепенно сгладилась.

Удаление поглощенных оснований из тех же образцов почв посредством электродиализа не меняет порядка расположения кривых, выражающих зависимость отношения количества ионов водорода и алюминия, находящихся в адсорбированном состоянии, и временем, прошедшим после удаления поглощенных оснований из почв.

Из кривых рис. 2, на котором приведены результаты опытов с образцом почвы из горизонта A_1 , видно, что на всем протяжении кривая для электродиализованного образца располагается ниже, чем кривая того же образца, обработанного 0,05 n раствором HCl . Разница между величинами H/Al для того и другого способа вначале более значительная, а затем, с течением времени, она постепенно уменьшается.

Более высокое содержание ионов алюминия в электродиализованном образце по сравнению с образцом, обработанным 0,05 n раствором HCl , может быть объяснено различным количеством алюминия, удаленного из почвы в процессе вытеснения из нее поглощенных катионов. При обработке почвы 0,05 n раствором HCl из нее вымываются основные формы алюминия, за счет которых происходит реакция замещения поглощенных ионов водорода ионами алюминия. В процессе же электродиализа основные формы алюминия, если и удаляются, то в значительно меньшем количестве по сравнению с извлечением их из почвы раствором HCl .

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, Изд. АН СССР, 1947.
В. А. Чернов, Л. П. Клицына, Почвоведение, № 3, 7 (1955).

Г. Г. АСТРОВА и И. П. МОРОЗОВА

К СИСТЕМАТИКЕ МШАНОК ОТРЯДА CRYPTOSTOMATA

(Представлено академиком В. А. Обручевым 5 III 1956)

Мшанки класса *Gymnolaemata*, объединяемые отрядом *Cryptostomata*, весьма широко распространены в палеозое.

Отряд *Cryptostomata* установлен Вайном (⁷), который из состава *Cyclostomata* выделил несколько палеозойских родов (*Ptilodictya*, *Glaucopome*, *Stictoporella*, *Rhabdomeson* и др.) с ветвистыми и двуслойно-симметричными колониями и удлинненными ячейками с округлыми или угловатыми сечениями и устьями, скрытыми на дне трубчатых отростков-вестибулей, что и послужило поводом для названия отряда *Cryptostomata* (скрыторотые).

Позднее Ульрих (⁶) в ряде своих работ и главным образом в капитальном труде 1890 г. сильно расширил состав отряда, включив в него большое количество сетчатых форм. Помимо тех признаков, которые устанавливаются для *Cryptostomata* Вайном, Ульрих описывает также различные формы ячеек и их поперечного сечения и полуперегородки — гемисепты, отделяющие вестибульную часть ячейки от ее основания.

Последующими работами конца прошлого и начала настоящего столетия состав отряда *Cryptostomata* все более пополняется и все более выявляется его широкое географическое распространение и большое стратиграфическое значение, особенно для середины и конца палеозоя. В тридцатых и сороковых годах М. И. Шульга-Нестеренко (^{1,2}) исследуются особенности микроскопической структуры скелетных образований этой группы и устанавливается их большое систематическое значение.

Макнайр (⁵), описывая среднедевонских *Cryptostomata* Мичигана, отмечает, что при наличии общих особенностей ячейки, присущих отряду (вестибуля, скрывающего устья, и гемисепт), в составе его намечаются три типа структуры колоний, что обусловлено различным способом роста последних. Первый тип характеризуется однослойной колонией с ячейками, открывающимися на одной стороне; второй — ветвистыми цилиндрическими колониями с ячейками, открывающимися во все стороны; третий — двуслойными колониями с ячейками, открывающимися на двух сторонах и растущими от срединной пластины.

Специальные исследования внутренних микроскопических признаков *Cryptostomata*, производившиеся в последние годы, обнаруживают, что три группы, намеченные Макнайром, отличаются также и своими внутренними особенностями. Это позволяет предположить, что внутри отряда *Cryptostomata* имеются три естественные группировки, представляющие филогенетические ветви, развитие которых шло в различных направлениях.

Изучение филогенетических отношений внутри отряда *Cryptostomata* весьма затрудняется тем, что достоверные остатки кембрийских представителей этого отряда (как, впрочем, и других отрядов класса *Gymnolaemata*) до сих пор неизвестны, а в ордовике распространены уже представители 9 семейств из числа 15 известных в настоящее время, относящихся ко всем трем вышеупомянутым типам. Можно предположить, что в течение кембрия после обособления большей части отрядов класса *Gymnolaemata*, внутри

отряда *Cryptostomata* наметились различные пути эволюционного развития, которые привели к обособлению четко разграничивающихся по морфологическим особенностям групп семейств.

Пока остается неизвестным, какие из этих филогенетических групп являются более древними, ранее других обособившимися и каковы отношения между ними, но пути их развития достаточно хорошо прослеживаются на протяжении палеозоя — от ордовика и до перми. Эти данные заставляют рассматривать каждую из естественных групп, возникшую и обособившуюся в результате эволюционного развития отряда *Cryptostomata*, как подотряд, объединяющий близко родственные семейства.

Пересмотр особенностей отряда, произведенный на основе микроскопического анализа внутреннего строения, и изучение структуры колоний позволили уточнить общий диагноз отряда, а также охарактеризовать выделяемые в составе отряда подотряды, их объем и основные этапы развития в течение палеозоя.

Отряд *CRYPTOSTOMATA* VINE, 1880

Колонии различной формы, чаще всего сетчатые, реже ветвистые, пластинчатые, членистые, многие — двуслойно-симметричные со срединной пластиной. Ячейки короткие грушевидные или удлиненно-трубчатые, состоящие из двух частей: вестибуля и основания, разделенных двумя полупергородками — верхней и нижней гемисептами, не всегда одинаково развитыми. Удлиненно-трубчатые ячейки иногда с диафрагмами. Устья вестибуля округлые, почти всегда с крышечкой, перистомы обычно с бугорками, часто с приподнятым краем-лунарием. Стенки ячеек в области основания тонкие, в области вестибуля утолщенные и пронизаны капиллярными трубочками. В глубине колонии между основанием ячеек иногда имеется пузырчатая ткань. Имеются полиморфные особи: бугорки, шипы, акантопоры, мезопоры и овицеллы. Ордовик — триас.

Подотряд *FENESTELLOIDEA* suborder nov.

Колонии сетчатые, состоящие из прутьев, соединенных ячеистыми или неячеистыми перекладинами или анастомозами, или ветвистые. Устья ячеек открываются на одной стороне колоний. Форма ячеек или грушевидная с расширенным основанием и удлинением вестибулем, или трубчатая. Сечения оснований ячеек обычно геометрически правильной формы, иногда неправильно-овальные. Устья круглые или овальные, часто с перистой и с устьевыми бугорками и лунарием, при полной сохранности, прикрыты крышечками; между устьями ячеек более или менее развит киль, несущий килевые бугорки и килевые выросты. Имеются овицеллы. Стенки ячеек и перекладины имеют обычно сложно построенную капиллярную систему, состоящую из капиллярных каналов, идущих от внутренних стенок ячеек и у периферии распадающихся на многочисленные крупные и мелкие капилляры. Ордовик — триас. Типичный род подотряда — *Fenestella* Lonsdale, 1839.

Состав подотряда: семейства *Phylloporinidae* Ulrich, 1890; *Fenestellidae* King, 1850; *Acanthocladiidae* Zittel, 1880.

Семейства *Phylloporinidae* и *Fenestellidae* подотряда *Fenestelloidea* известны с ордовика, отдельные представители фенестеллид доживают до триаса, причем максимального расцвета по количеству видов и родов подотряд *Fenestelloidea* достигает в девоне и карбоне. Повидимому, наиболее древним семейством подотряда является сем. *Phylloporinidae*, представители которого характеризуются трубчатыми ячейками и сравнительно простой капиллярной системой. Работами Ульриха⁽⁶⁾ и особенно Шульга-Нестеренко⁽³⁾ доказано непосредственное родство этого семейства через род *Phylloporina* с родом *Fenestella* сем. *Fenestellidae*. Более простое строение ряда эле-

ментов колонии Phylloporinidae указывает на большую древность филлоторинид по сравнению с фенестеллидами. Эволюция подотряда шла по пути усложнения микроструктуры. В то время как Phylloporinidae имеют сравнительно редкие и однообразные капилляры, у фенестеллид развивается сложная капиллярная система, состоящая из капиллярных каналов, идущих от внутренних стенок ячеек и у периферии распадающихся на многочисленные крупные и мелкие капилляры. Капилляры часто имеют продольно-ядовое расположение. Кроме того, фенестеллиды приобретают укороченно-рушевидные ячейки с геометрически правильной формой их основания и хорошо выраженной гемисептой. Особенности микроструктуры, форма и строение ячеек, свойственные фенестеллидам, имеются также у всех представителей сем. Acanthocladiidae, ответвившегося в силуре и отличающегося главным образом лишь перистой формой колоний.

Подотряд PTILODICTYOIDEA suborder nov.

Колонии двуслойно-симметричные разной формы: сетчатые, ветвистые, лентовидные, листовидные, иногда с сочлененным основанием. Нередко на поверхности колонии имеются пятна, состоящие из скоплений мезопор, крупных устьев ячеек или известковой ткани, пронизанной капиллярами. Ячейки удлиненные, коленчато-изогнутые, часто с диафрагмами, почкуются в обе стороны от срединной пластины. Устья ячеек круглые или овальные, иногда с перистой, у более поздних семейств развиваются лунарии. Стенки ячеек тонкие в осевой части и сильно утолщенные в периферической. Срединная пластина состоит из трабекул, у многих представителей семейств она выступает над поверхностью колонии, образуя два кия. Между стенками ячеек могут развиваться тонкие короткие трабекулярные пластины, достигающие поверхности колонии у некоторых родов. В глубине между ячейками у большинства семейств развита пузырчатая ткань. Капиллярные трубочки, многочисленные и крупные у некоторых семейств, пронизывают стенки ячеек у периферии. У некоторых родов имеются мезопоры. Гемисепты не всегда развиты. Ордовик — пермь. Типичный род подотряда — *Ptilodictya* Lonsdale, 1839.

Состав подотряда: семейства Stictoporellidae Nickles et Bassler, 1900; Ptilodictyidae Zittel, 1880; Rhinidictyidae Ulrich, 1893; Hexagonellidae Crockford, 1947; Goniocladiidae Nikiforova, 1938; Sulcoreteporidae Bassler, 1934; Rhinoporidae Miller, 1889*.

Наиболее древние семейства этого подотряда (Stictoporellidae, Ptilodictyidae и Rhinidictyidae) известны с пизов ордовика и в ордовике достигли своего максимального расцвета, другие появились в силуре и девоне, причем их наибольший расцвет приходится на девон и карбон (Sulcoreteporidae, Goniocladiidae). Представители одного из наиболее древних семейств Ptilodictyidae лишены пузырчатой ткани и имеют хорошо развитые верхнюю и нижнюю гемисепты, что указывает на родство этого семейства с подотрядом Fenestelloidae. Сем. Rhinidictyidae характеризуется уже появлением пузырчатой ткани между стенками ячеек и наличием между утолщенными стенками зрелой зоны ячеек особых гребешков, разделяющих продольные ряды устьев. Эти гребешки, состоящие из плотной известковой ткани, пронизаны капиллярными трубочками, сходными по своему строению с образованиями, составляющими гребешки рода *Hexagonella* из сем. Hexagonellidae. Гексагонеллиды отличаются от ринидиктионид наличием между стенками ячеек коротких трабекулярных пластин, которые никогда не достигают поверхности, и хорошо развитыми лунариями в устьях ячеек. В силуре от гексагонеллид ответвилось сем. Sulcoreteporidae, связанное с гексагонеллидами целым рядом общих особенностей.

* Сем. Rhinoporidae нуждается в пересмотре. Роды, входящие в его состав, не родственны между собой и все семейство является сборным, искусственным. В подотряд Ptilodictyoidea оно включено условно.

Отличительными чертами этого семейства является то, что короткие внутренние ребра, отходящие от срединной пластины и разделяющие основания ячеек у гексагонеллид, у представителей сем. *Sulcoreteporidae* резко увеличиваются и принимают вид особых прямых стенок, отходящих от срединной пластины и на периферии колонии разделяющихся на ряд створок. Створки выходят на поверхность в виде продольных валиков, разделяющих ряды устьев. В девоне от гексагонеллид ответвилось сем. *Goniocladidae*. Главнейшей отличительной чертой этого семейства является особый способ роста ячеек, при котором удлинённые, коленчато-изогнутые ячейки направлены только к одному килю, образуя открывающимися устьями ячейки стую поверхность колонии, при этом противоположная сторона колонии остается неячейстой.

Подотряд RHABDOMESOIDEA suborder nov.

Колонии ветвистые, иногда сочлененные в основании. Ячейки удлиненно-трубчатые, обычно с диафрагмами и гемисептами; последние не всегда развиты. Устья ячеек овальные или круглые, открывающиеся на всех сторонах колонии, очень редко на одной стороне, расположены продольными, часто диагонально пересекающимися рядами. Стенки ячеек в осевой части очень тонкие, у периферии сильно утолщенные, пронизанные редкими капиллярными трубочками. У некоторых родов капилляры образуют звездчатые скопления. Мезопоры и акантопоры в разном количестве иногда отсутствуют. Ордовик — пермь. Типичный род подотряда — *Rhabdomeson* Joung et Joung, 1874.

Состав подотряда: семейства *Rhabdomesidae* Vine, 1883 и *Arthrostylidae* Ulrich, 1888.

Семейства *Rhabdomesidae* и *Arthrostylidae*, объединяемые в подотряд *Rhabdomesoidea*, известны с ордовика, в девоне и карбоне они достигали максимального развития и вымерли в конце перми. Преобладание ветвистых форм с трубчатыми ячейками, почкующимися вокруг центральной оси, часто имеющими спиральное расположение, а также наличие мезопор и акантопор, указывает на своеобразную специализацию представителей этого подотряда и сближают его с мшанками отряда *Trepostomata*. Однако это сходство является, повидимому, конвергентным. Присутствие у многих представителей подотряда *Rhabdomesoidea* отчетливых гемисепт и капиллярной системы заставляет относить этот подотряд к отряду *Cryptostomata*. Дальнейшие специальные исследования семейств подотряда *Rhabdomesoidea* позволят уточнить их филогенетические связи и систематическое положение.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Шульга-Нестеренко, Палеонтология СССР, Изд. АН СССР, 5, 5, 1, 1941. ² М. И. Шульга-Нестеренко, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 23 (1949). ³ М. И. Шульга-Нестеренко, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 37 (1952). ⁴ G. Busk, Catalogue of marine Polyzoa in the collection of the British Museum, p.p. I, II, Cheilostomata, 1852—1854. ⁵ A. H. Mc Nair, Contrib. Mus. Pal. Univ. Mich., 5, № 9 (1937). ⁶ E. O. Ulrich, Geol. Survey of Illinois, 8, 2 (1890). ⁷ G. K. Vine, Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci., 53 (1883).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. ДОРОФЕЕВ

О ПЛИОЦЕНОВОЙ ФЛОРЕ САМАРСКОЙ ЛУКИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 19 V 1956)

Плиоценовые отложения Куйбышевской обл. известны по работам многих исследователей (^{2, 4, 8}). Они представлены пресноводными, так называемыми кинельскими слоями, отложениями акчагыльского яруса с характерными кардидами и мактрами и пресноводными песчано-глинистыми, так называемыми домашкинскими отложениями озерно-речного типа, которые сопоставляются с апшеронскими отложениями Прикаспия. Кинельские слои развиты здесь на значительной площади. Местами они выходят на дневную поверхность, главным образом на периферии района их распространения, но имеют в этих случаях небольшую мощность. Как показало бурение последних лет, кинельские слои в районе Самарской Луки залегают на сильно размытой поверхности палеозойских и мезозойских отложений, часто в депрессиях на значительной глубине (абсолютная отметка их подошвы достигает —200 м) и имеют общую мощность от 13 до 190 м. Кинельские слои представлены глинами, главным образом серыми и темно-серыми, реже зеленовато-серыми, зеленовато-бурыми, часто иловатыми и с пресноводной

Таблица 1

	Скв. № 390 глуб. 85,6 м	Скв. № 391 глуб. 46,5 м	Скв. № 397 глуб. 71—84,0 м	Скв. № 398 глуб. 65 м		Скв. № 390 глуб. 85,6 м	Скв. № 391 глуб. 46,5 м	Скв. № 397 глуб. 71—84,0 м	Скв. № 398 глуб. 65 м
Bryales gen.				+	Morus sp.				+
Picea sp.	+	+	+	+	Chenopodium rubrum L.		+		+
Suga sp.				+	Ch. sp.	+		+	+
Potamogeton pectinatus L.		+			Caryophyllaceae gen.			+	+
P. crispus L. var.		+			Cleome sp.			+	
P. sp.		+			Ranunculus sp.		+		
Najas marina L.		+			Thalictrum sp.			+	+
N. cf. tenuissima A. Br.		+			Rubus sp.			+	
Nisma sp.		+	+		Potentilla sp.			+	
Sagittaria sp.		+			Staphylea sp.				+
Butomus umbellatus L.	+		+		Euphorbia sp.				+
Cyperus glomeratus L.					Viola sp.				+
C. sp.				+	Cornus sp.				+
Heleocharis palustris (L.)					Peucedanum sp.				+
R. Br.		+			Umbelliferae gen.	+			
Carex sp.		+	+	+	Lycopus sp.			+	+
Scirpus sp.				+	Labiatae gen.			+	+
Betula sp.		+		+	Sambucus racemosa L.			+	+
Polygonum lapathifolium					Eupatorium  cannabi-			+	+
L.			+		num L.				
Rumex maritimus L.			+						
R. sp.			+						

фауной. Перекрываются кинельские слои четвертичными или акчагыльскими отложениями. Местами они постепенно переходят в сходные с типичными кинельскими по литологии глины, которые, однако, содержат акчагыльскую фауну, поэтому стратиграфическое их положение еще не совсем выяснено. А. П. Павлов ⁽⁸⁾ предполагал даже, что это мзотис, но позднейшие исследователи ⁽²⁻⁴⁾ без сомнения считали их плиоценовыми и сопоставляли их с балаханской толщей Прикаспия. А. В. Миртова ⁽⁴⁾ считает, что

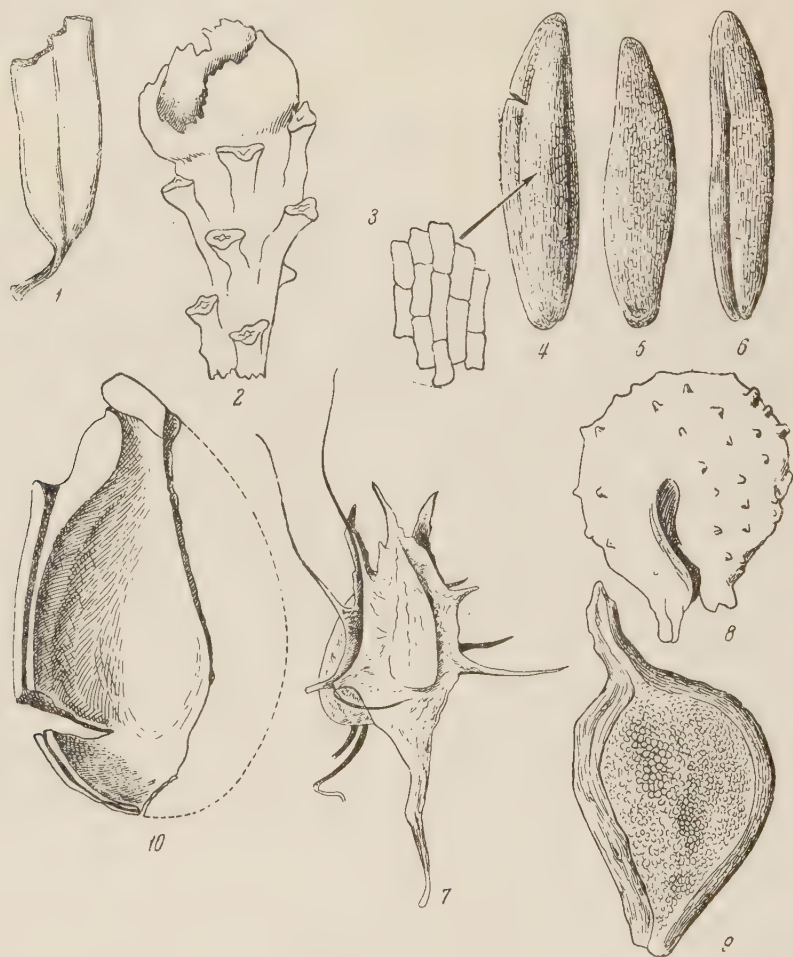


Рис. 1. 1 — *Tsuga* sp. — обломок хвои, 9×; 2 — *Picea* sp. — верхушка побора, 9×; 3 — *Potamogeton pectinatus* L. — косточка, 9×; 4 — 6 — *Najas* cf. *tenuissima* A. Br. — семена, 16×; 7 — *Rumex maritimus* L. — плод, 16×; 8 — *Cleome* sp. — семя, 9×; 9 — *Ranunculus* sp. — плод, 16×; 10 — *Staphylea* sp. — обломок семени, 9×

возраст кинельских слоев «скорее понтический, а может быть, киммерийский и даже нижнеакчагыльский или весьма близкий к акчагылу».

Летом 1950 г., работая в районе Самарской Луки в составе геологической экспедиции Гидропроекта, я отобрал несколько образцов плиоценовых отложений с растительными остатками из кернов буровых скважин, пробуренных близ пос. Отажного. Все образцы были представлены глинами, главным образом темно-серыми, иловатыми, по составу грубыми, но довольно плотными. Эти горизонты залегали на глубине от 45 до 85 м от поверхности, сверху перекрывались акчагыльскими или чаще четвертичными отложениями. А. В. Миртова, работавшая вместе со мною, считала эти слои кинельскими, а некоторые даже типичными кинельскими. Растительных остатков

каждом образце было мало, так как и сами образцы были малыми по объему. В табл. 1 приведены данные только по четырем скважинам, так как образцах из других скважин были обнаружены почти те же формы.

Судя по остаткам водных растений, имеющихся в каждом образце, киевские слои отлагались в водоеме, скорее спокойном и глубоком.

Флора воспроизводит лесную растительность, состоящую из *Picea*, *Suga*, *Betula*, *Morus*, *Staphylea*, *Cornus*, *Sambucus*, с травянистыми растениями и зелеными мхами. Несомненно, что значительную роль в растительном покрове этого времени играли таежные сообщества из ели и тсуги. Возможно, конечно, что эти сообщества были свойственны лишь Жигулям, однако, как уже установлено, южная граница тайги в плиоцене проходила южнее, чем в настоящее время, так как таежная ископаемая флора, кроме того, зафиксирована в плиоценовых отложениях Воронежской обл. (⁵, ⁶). Поэтому и равнины Куйбышевского Поволжья, повидимому, также были таежными. Наличие пыльцы ели и пихты в плиоцене Сызрани уже отмечал И. А. Никитин (⁷). Е. Н. Ананова (¹) приводит новые данные о наличии пыльцы ели и тсуги в акчагыле Куйбышевского Поволжья. Конечно, эта тайга была много богаче и разнообразнее современной европейско-сибирской тайги, так как даже при первых палеоботанических исследованиях в ее составе обнаружены растения, ныне вообще отсутствующие на Русской равнине. Несомненно, что при более детальных исследованиях материала большего объема количество чуждых форм будет увеличено. Тем не менее, это — таежная флора, в которой, с одной стороны, сохранились пережитки аркто-ретичной флоры, но с другой, — в ней также представлены такие виды, которые непосредственно перешли в современную флору этого края.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Н. Ананова, ДАН, 96, № 3 (1954). ² А. Н. Мазарович, Бюлл. МОИП, отд. геол., 14, № 6 (1936). ³ Е. В. Милановский, Тр. Ком. по изуч. четвертич. периода, 4, в. 2 (1935). ⁴ А. В. Миртова, Изв. Каз. фил. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954). ⁵ П. А. Никитин, Бюлл. почвовед, № 1—2 (1927). ⁶ П. А. Никитин, Природа, № 4 (1928). ⁷ П. А. Никитин, Тр. Ком. по изуч. четвертич. периода, 3, в. 1 (1933). ⁸ А. П. Павлов, Неогеновые и послетретичные отложения восточн. Европы, 1925.

Н. Н. ДУНАЕВА

СУЩЕСТВУЕТ ЛИ РОД RHOMBOPORELLA BASSLER?

(Представлено академиком С. И. Мироновым 17 IV 1956)

В 1933 г. при изучении мшанок из среднекаменноугольных отложений Донецкого бассейна А. И. Никифорова выделила и описала новый род *Rhombotrypella*, отнесенный ею к сем. *Batostomellidae* отряда *Trepostomata* ⁽³⁾. Характерными признаками рода *Rhombotrypella*, по диагнозу А. И. Никифоровой, являются правильная квадратная или ромбическая форма поперечного сечения ячеек осевой зоны, наличие в ячейках неполных диафрагм и присутствие акантопор и мезопор.

Род *Rhombotrypella* оказался широко распространенным в верхнем палеозое. Различные виды его были обнаружены, помимо среднего карбона Донбасса, также в карбоне Тимана и Урала ⁽⁶⁾, в нижнепермских отложениях Уфимского плато ⁽⁶⁾ и Северного Урала ⁽⁴⁾, в среднем и верхнем карбоне Подмосковского бассейна ⁽⁷⁾ и Доно-Медведицкого вала ⁽²⁾. Автором настоящей работы виды *Rhombotrypella* были найдены также в верхнекаменноугольных отложениях Донецкого бассейна. В 1944 г. 3 вида рода *Rhombotrypella* были описаны из пенсильванских отложений (формация *Oquirrh*) Северной Америки ⁽⁸⁾.

В 1936 г. Басслер ⁽⁸⁾ выделил новый род *Rhomboporella* со следующим диагнозом: «Колония массивная, ветвистая с трубчатыми ячейками, имеющими в осевой зоне правильное ромбическое или квадратное сечение. Хорошо выражена верхняя гемисепта и акантопоры, располагающиеся близ краев устьев ячеек, а также мелкие акантопоры, окружающие устья». Басслер указывает на близкое сходство рода *Rhomboporella* с установленным ранее Никифоровой родом *Rhombotrypella*, однако при этом считает, что наличие гемисепт в ячейках ромбопорелл является достаточным признаком для выделения нового рода. По наличию гемисепт Басслер отнес свой новый род к сем. *Rhabdomesidae* отряда *Cryptostomata*.

Однако наличие гемисепт у рода *Rhomboporella* вызывает сомнение, на что указывала еще А. И. Никифорова ⁽⁵⁾, отметив, что образования, принятые Басслером за гемисепты, вовсе не являются таковыми, и в ячейках на приведенном Басслером рисунке ясно видны также и настоящие диафрагмы.

Кондра и Элайес ⁽⁹⁾, принимая род *Rhomboporella* Bassler, тем не менее указывали на недостаточную четкость признаков, позволяющих его отграничивать от рода *Rhombotrypella*, и высказали предположение о близком родстве этих родов. За несомненную генетическую близость ромботрипелл и ромбопорелл высказывается М. И. Шульга-Нестеренко ⁽⁷⁾, помещая оба эти рода в сем. *Batostomellidae* отряда *Trepostomata*. По диагнозам М. И. Шульга-Нестеренко, основное различие между родами *Rhombotrypella* и *Rhomboporella* заключается в форме поперечного сечения ячеек осевой зоны. У ромботрипелл ячейки осевой зоны имеют в поперечном сечении правильную квадратную или ромбическую форму, тогда как у ромбопорелл в центре осевой зоны находятся ячейки пяти- и шестиугольные в сечении. Остальные признаки колоний (строение периферической зоны с акантопорами и мезо-

порами, наличие диафрагм в ячейках, размеры колоний и т. д.) у ромботрипелл и ромбопорелл, как отмечает М. И. Шульга-Нестеренко, полностью совпадают. В связи с этим отличать друг от друга представителей этих двух родов можно лишь по поперечным шлифам через ветви колоний.

Среди каменноугольных мшанок Русской платформы М. И. Шульга-Нестеренко обнаружила несколько видов, отнесенных ею частью к роду *Rhombotrypella* (*Rh. rectangulata* Sch.-Nest., *R. dvinensis* Sch.-Nest., *R. subcomposita* Sch.-Nest.), частью к роду *Rhomboporella* (*R. mesoporata* Sch.-Nest., *R. typica* Bassler, *R. primitiva* Sch.-Nest., *R. pentagonalis* Sch.-Nest.). Эти виды широко распространены в отложениях среднего и верхнего карбона Подмосковского бассейна и приурочены к определенным стратиграфическим горизонтам каменноугольных отложений.

Широкое распространение этих же и близких видов было установлено в последние годы автором настоящей статьи в верхнекаменноугольных отложениях Донецкого бассейна. Специальное исследование этих видов обнаружило, что по форме поперечного сечения ячеек в осевой зоне колонии разграничить представителей родов *Rhombotrypella* и *Rhomboporella* невозможно, так как эта форма не остается постоянной даже у одной и той же колонии. Так, один из поперечных шлифов, сделанный через две дихотомически разветвляющиеся ветви колонии, обнаружил, что одна из ветвей имеет типично «ромботрипелловое» сечение ячеек в осевой зоне, другая же — «ромбопорелловое», т. е. пяти- и шестиугольное.

Для проверки устойчивости формы поперечного сечения ячеек в осевой зоне у ромботрипелл, принимаемой в качестве наиболее характерного родового признака, Н. А. Шишовой были сделаны серии поперечных шлифов вида *Rhombotrypella rectangulata* Sch.-Nest., проведенных на разных уровнях одной и той же веточки колонии. При рассмотрении этих шлифов оказалось, что правильное квадратное сечение ячеек в осевой зоне ромботрипелл не выдерживается в пределах одной и той же колонии. В местах бифуркации или слабого искривления веточек поперечное сечение ячеек в осевой зоне перестает быть квадратным и становится неправильно-угловатым, пяти- или шестиугольным, ничем не отличающимся от сечения ячеек «ромбопорелл». На подобные же случаи невыдержанности формы поперечного сечения ячеек у ромботрипелл указывали также Кондра и Элайес.

Таким образом, характер поперечного сечения не является существенным признаком, по которому можно было бы отличать род *Rhomboporella* от рода *Rhombotrypella*. Следовательно, не остается ни одного признака, оправдывающего существование рода *Rhomboporella* Bassler. Для устранения существующей неясности в понимании рода *Rhombotrypella* диагноз его должен быть дополнен указанием на то, что в искривленных частях колоний и вблизи мест бифуркации правильное квадратное сечение ячеек в центре колонии нарушается. Род же *Rhomboporella* Bassler, как выделенный позже и без достаточных к тому оснований, теряет право на самостоятельное существование и должен быть упразднен.

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Линская, Тр. МОИП, отд. геол., 1 (1951). ² И. П. Морозова, Тр. ПИН, 58 (1955). ³ А. И. Никифорова, Тр. ВГРО, в. 237 (1933). ⁴ А. И. Никифорова, Типы каменноугольных мшанок Европейской части СССР. Палеонтология СССР, т. 4, ч. 5, I (1937). ⁵ А. И. Никифорова, Тр. Нефт. геол.-разв. инст., сер. А, в. 115 (1938). ⁶ В. Б. Тризна, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 31 (1948). ⁷ М. И. Шульга-Нестеренко, Тр. ПИН, 57 (1955). ⁸ R. S. Bassler, Wash. Acad. Sci., 26, No. 4 (1936). ⁹ G. E. Condra, M. K. Elias, J. Palaeont., 18, No. 2 (1944). ¹⁰ E. O. Ulrich, R. S. Bassler, A revision of the palaeozoic Bryozoa, part I, Trepostomata, Smiths. Miscell. Coll., 47, No. 1470 (1904).

Нестор И. НОВОЖИЛОВ и И. М. ВАРЕНЦОВ

НОВЫЕ CONCHOSTRACA ИЗ ЖИВЕТСКОГО ЯРУСА ТУВЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 17 IV 1956)

Описанные ниже Conchostraca представляют собою типы новых родов, установленных авторами при совместном изучении коллекций, собранных ими при исследовании разрезов девонских отложений в Туве, в 1952—1954 гг. Это лишь незначительная часть комплекса форм живетского яруса, описание которой, кроме непосредственного интереса ввиду малой изученности Conchostraca (особенно девонских), было вызвано также необходимостью включения данных форм в «Основы Палеонтологии». Наряду с собственно новыми родами, авторами даны новые названия ранее описанным формам по причине их омонимии и синонимии, что было неизбежным следствием ограниченного научного общения с учеными других стран во время войны.

Материалы хранятся в Палеонтологическом институте Академии наук СССР. Местонахождения и соответственные номера коллекций следующие:

- I. Правый берег р. Бий-Хем, в 1 км ниже устья р. Уюк. ПИН № 84.
- II. Правобережье р. Улу-Хем, урочище Кызыл-Джара. ПИН № 85.
- III. Левобережье р. Улу-Хем:
 - 1) Ключ Кулузун, близ урочища Бай-Булун. ПИН № 983.
 - 2) Восточный склон г. Куу-Даг, рч. Барык, ПИН № 853; ПИН № 752.
- IV. Южный склон хребта Западный Танну-Ола:
 - 1) В массиве г. Дабусуту-Ула (соляные копи Туз-Тар). ПИН № 979.
 - 2) Правый берег р. Хам-Дыт, в 2 км от перевала Хундургун. ПИН № 793; ПИН № 982.
 - 3) Левый берег р. Ихэ-Душин-гол, севернее с. Саглы. ПИН № 975.
 - 4) Междуречье Ихэ-Душин-гол — Ортоходон, севернее с. Саглы. ПИН № 972; ПИН № 973.

Сем. LIOESTHERIIDAE RAJMOND

1. Род. *Glyptoasmussia* Novojilov et Ig. Varentsov, nom. nov.

Синоним. *Asmussia* Novojilov, 1953, (nec *Asmussia* Pacht, 1849).

Тип рода. *Glyptoasmussia kuluzunensis* Novojilov et Ig. Varentsov.

Диагноз. Створки, как у *Asmussia*, с высотой меньше или почти равной их длине; личиночные створки небольшие, расположенные близ середины спинного края, несколько выпуклого в области личиночных створок прямого впереди и позади их, почти равного их длине. Полосы роста плоские или уплощенно-вогнутые. Скульптура мелкая ячеистая (рис. 1, 1).

Замечание. *Glyptoasmussia* отличаются от *Asmussia* скульптурой: у *Asmussia* она фиброзно-штриховатая, такая же, как у *Rohdendorfia* и *Torgalykia* ⁽¹⁾. Этот факт не был замечен, что послужило причиной для ошибочного установления рода *Levenkia* ⁽⁴⁾; обладая сходным очертанием створок раковин и их фиброзно-штриховатой скульптурой, он является синонимом рода *Asmussia* Pacht. Наоборот, формы, причислявшиеся ^(2,3) к *Asmussia*, в действительности должны быть причислены к роду *Glypto*

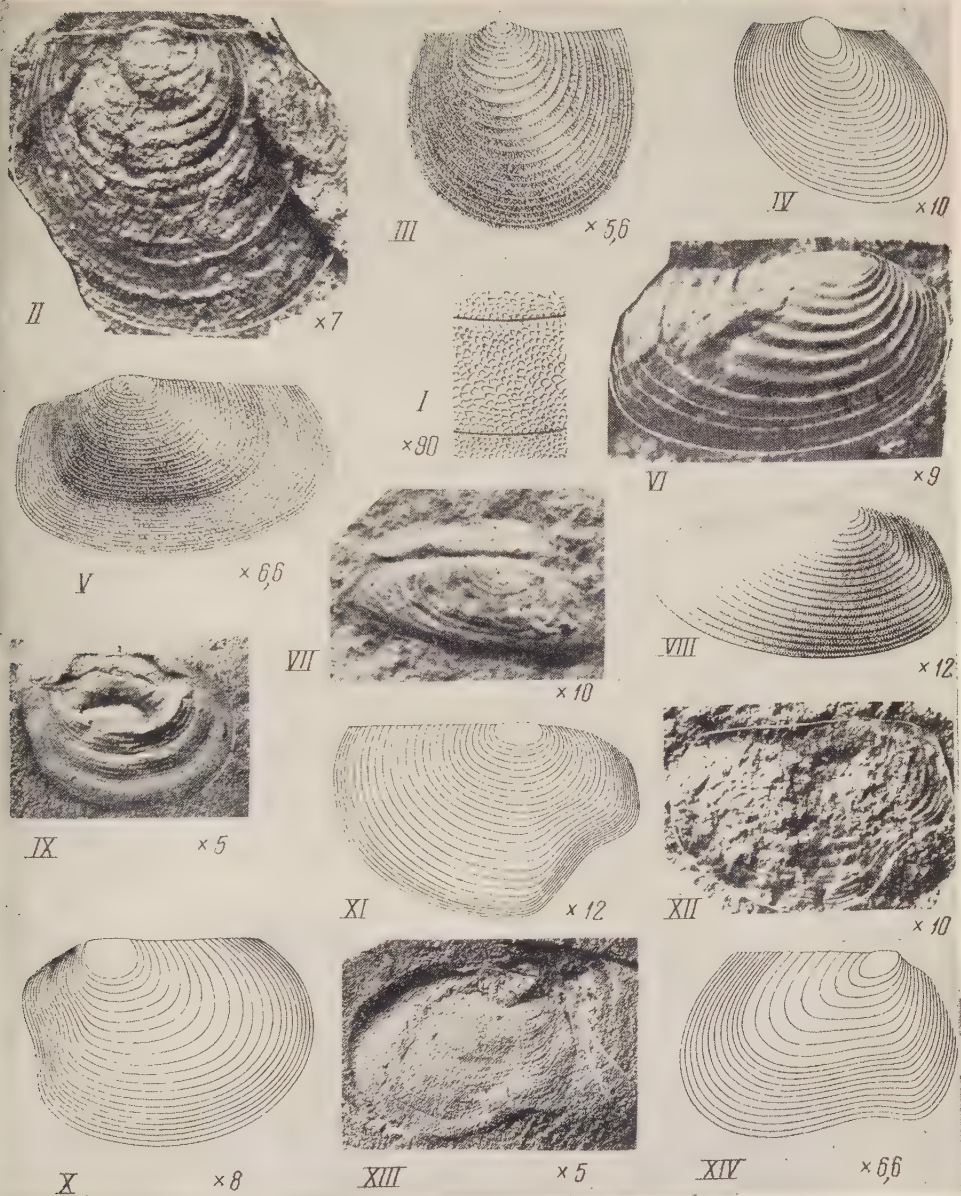


Рис. 1. I — Мелкая ячеистая скульптура на полосах роста у *Glyptoasmussia* и других родов (кроме *Ovjurium*, у которого скульптура крупнее). № 752/52. II, III — *Glyptoasmussia kuluzunensis* Novoj. et Ig. Varentsov. № 850/58. IV — *Loxomicroglypta tuvaensis* Novoj. et Ig. Varentsov. Геноголотип. № 983/186. V — *Concherisma consummatum* (Novoj.). Геноголотип. № 752/31. VI — *Ovjurium ubsanuri* Novoj. et Ig. Varentsov. Геноголотип. № 982/53. VII, VIII — *Ubsanuria kysylensis* (Novojilov). Аутоортотип. № 979/13. IX, X — *Ulugkemia* (*Elegestia*) *modesta* Novoj. et Ig. Varentsov. Тип подрода. № 983/227. XI, XII — *Ulugkemia* (*Ulugkemia*) *larionovae* Novoj. et Ig. Var. Голотип. 853/160. XIII, XIV — *Ulugkemia* (*Tjulbaria*) *tshaaneki* Novoj. et Ig. Varentsov. Голотип. № 983/230. У переднего края створки (рис. XIII) видны антенны

asmussia*: Gl. serdobensis (Novoj.), Gl. munchisoniana (Jones)?, Gl. excentrica (Lutk.) Gl. vulgaris (Lutk.).

Glyptoasmussia kuluzunensis Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov. Рис. 1, II, III (тип рода, ПИН № 850/58)

Д и а г н о з. Длина створок немного больше их высоты; спинной край незначительно меньше высоты; передняя часть спинного края (впереди личиночных створок) составляет $\frac{2}{5}$ всей его длины, задняя $\frac{3}{5}$. Полосы роста уплощенные, различной ширины, в количестве 25**.

М а т е р и а л. 4 створки. ПИН: №№ 849/52; 850/58; 850/72; 983/213.

2. Р о д. *Loxomicroglypta* Novojilov et Ig. Varentsov, nom. nov.

С и н о н и м. *Erisopsis* Raymond, 1946, Novojilov, 1954 (non *Erisopsis* Moering, 1858 (7, p. 24)).

Т и п р о д а. *Loxomicroglypta tuvaensis* Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov.

Д и а г н о з. Створки скошенные спереди назад, личиночные створки небольшие, возвышающиеся незначительно над спинным краем; передняя часть спинного края равна задней или меньше ее; полосы роста плоские или уплощенно-вогнутые. Скульптура мелкая ячеистая (рис. 1, I).

Loxomicroglypta tuvaensis Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov. Рис. 1, IV (тип рода, ПИН № 983/186)

Д и а г н о з. Спинной край короткий, разделенный небольшими личиночными створками на равные переднюю и заднюю части; заднеспинной угол 135° ; угол скошенности 125° . Полосы роста плоские, в количестве $\simeq 20$.

М а т е р и а л. 5 створки. ПИН: №№ 983/184, 983/186, 983/192, 983/196. Другие девонские виды: *L. impedita* (Novoj.), *L. minusensis* (Novoj.).

3. Р о д. *Concherisma* Novojilov et Ig. Varentsov, nom. nov.

С и н о н и м *Euestheria auctorum*, pars (nec *Euestheria* Depéret et Maz.)

Т и п р о д а. *Euestheria consummata* Novojilov, 1954 а. (рис. 1, V).

Д и а г н о з. Створки уплощенные, длина спинного края всегда больше их высоты, передняя и задняя высота равны или различны; личиночные створки расположены в передней половине спинного края. Полосы роста плоские или вогнутые. Скульптура мелкая ячеистая (рис. 1, I).

З а м е ч а н и е. При установлении рода *Euestheria* его авторы (6) не выбрали тип рода, что повлекло за собой много ошибок при последующих описаниях новых форм. Кобаяси (7) предложил в качестве типа этого рода *Posidonia minuta* Zieten, 1833—триасовую форму с крупной ячеистой скульптурой. Таким образом, все формы (главным образом палеозойские) с мелкой ячеистой скульптурой, причислявшиеся к роду *Euestheria*, должны быть выделены в другой род. Мы предложили для этого рода название *Concherisma*, т. е. «раковина, послужившая предметом спора», которое хорошо характеризует путаницу, возникающую из-за отсутствия точных указаний при описании новых форм. Девонские виды: *Concherisma consummatum* (Novoj.), *C. tuvaense* (Novoj.), *C. janovi* (Novoj.), *C. hakassicum* (Novoj.), *C. tjanshanense* (Novoj.), *C. choprense* (Novoj.).

* Указаны только девонские виды

** Размеры этой и нижеописанных форм даны в табл. 1.

4. Род. *Ovjurium* Novojilov et Ig. Varentsov, gen. nov.

Д и а г н о з. Створки удлиненные, с параллельными передним и задним краями, скошенными назад, значительно выпуклые, с длинной передней частью, составляющей около $\frac{1}{4}$ всей длины створок; спинной край прямой, ограниченный спереди личиночными створками, его длина равна высоте створок. Полосы роста складкообразные: желобок верхнего края полосы роста переходит в валик нижнего ее края (в поперечном разрезе синусоида). Количество полос роста до 20. Скульптура неясная ячеистая, ячейки неправильные, немного удлиненные, несколько крупнее, чем у предыдущих форм. Род назван по Овию — району южного склона хребта Западного Танну-Ола. Известен один вид.

Ovjurium uhsanuri Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov.

Рис. 1, VI (тип. рода, ПИН № 982/53)

Д и а г н о з. Переднеспинной угол $\simeq 155^\circ$, заднеспинной угол $\sim 135^\circ$; передний и задний края почти параллельны. Количество полос роста ~ 15 .

М а т е р и а л. 6 створок, ПИН: №№ 982/33; 982/53; 982/39; 793/2; 793/8, 793/15.

5. Род. *Uhsanuria* Novojilov et Ig. Varentsov, gen. nov.

Т и п р о д а. *Trigonostheria kysylensis* Novojilov, 1954 (рис. 1, VII, VIII).

Д и а г н о з. Створки длинные, с редуцированным задним краем, поэтому спинной и брюшной края сзади сходятся клиновидно; личиночные створки небольшие, передняя часть спинного края меньше задней, полосы роста плоские. Скульптура мелкая ячеистая (рис. 1, I).

Род назван по оз. Убса-Нур.

6. Род. *Ulugkemia* Novojilov, 1955

Д и а г н о з. *Conchostraca* с вогнутостью на переднем, или заднем, или на брюшном крае створок и с передним положением личиночных створок. Полосы роста плоские, вогнутые, выпуклые, или выпукло-вогнутые. Скульптура мелкая ячеистая (рис. 1, I).

П о д р о д. *Elegestia* Novojilov et Ig. Varentsov, sbg. nov.

Д и а г н о з. *Ulugkemia* с вогнутостью на переднем крае створок. Название подрода дано по р. Элегест. Известен один вид.

Ulugkemia. (Elegestia) modesta Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov. Рис. 1, IX, X (голотип, подрода, ПИН № 983/227)

Д и а г н о з. Длина спинного края меньше высоты створок; передняя высота незначительно больше задней высоты; длина переднего края немного меньше $\frac{1}{4}$ длины створок. Полосы роста плоские, с выпуклыми каемками, нижние края предыдущих полос налегают на верхние края последующих, ширина которых меньше ширины первых; их количество ~ 20 .

М а т е р и а л. Голотип.

П о д р о д. *Ulugkemia s. str.* Novojilov, 1955

Д и а г н о з. *Ulugkemia* с вогнутостью в нижнебрюшной области створок. Состав: *Ul. sinuata* (Lutkevich) — тип подрода, *Ul. sajanensis* Novoj., *Ul. obrutchevi* Novoj., *Ul. minusensis* Novoj., *Ul. larionovae* sp. nov.

U1. (*Ulugkemia*) *larionovae* Novojilov et Ig. Varentsov., sp. nov.
Рис. 1, XI, XII (голотип, ПИН № 853/160)

Д и а г н о з. Передняя часть спинного края составляет $\frac{2}{5}$ всей его длины; передняя и задняя высота створок равны или почти равны, наибольшая высота проходит через макушки. Полосы роста плоские, в количестве ~ 30 , предыдущие налегают на последующие. Название вида дано по имени Л. П. Ларионовой из Института нефти АН СССР.

М а т е р и а л. 2 створки, ПИН №№ 853/160; 849/44.

П о д р о д. *Tjulbaria* Novojilov et Ig. Varentsov, sbg. nov.

Т и п п о д р о д а. *Ulugkemia chini* Novojilov, 1955.

Д и а г н о з. *Ulugkemia* с вогнутостью в передней половине брюшного края. Подрод назван по племени тюльбари, обитавшем на Бий-Хеме в VII—VIII вв.

С о с т а в. U1. (*Tjulbaria*) *chini* Novoj., U1. (*Tjulbaria*) *barykensis* Novoj., U1. (*Tjulbaria*) *bobrovi* Novoj., U1. (*Tjulbaria*) *sibiriensis* Novoj., U1. (*Tjulbaria*) *tshaaneki*, sp. nov.

Т а б л и ц а 1

Таблица измерений и параметров описанных форм

№№ ри- сунков	№№ колл. ПИН	Название форм	Число по- лос роста	Размеры в мм					В; Д
				В	Д	дп	дз	кп	
I, III	850/58	<i>Glyptoasmussia kuluzunensis</i> *	23	4,6	4,9	1,2	2,2	0,7	0,94
	983/186	<i>Loxomicroglypta tuvaensis</i> *	20	2,4	2,8	0,8	0,9	1,1	0,84
7	752/31	<i>Concherisma consummatum</i> **	39	3,2	6,4	2,4	3,2	2,3	0,50
VI	982/53	<i>Ovjurium ubsanuri</i> ***	16	3,0	5,0	—	3,2	1,0	0,60
II, VIII	979/13	<i>Ubsanuria kysylensis</i> **	18	1,4	3,5	0,8	1,8	1,0	0,40
X, X	983/227	<i>Ulugkemia (Elegestia) modesta</i> **	21	3,8	5,0	—	3,1	1,2	0,76
I, XII	853/160	U1. (<i>Ulugkemia</i>) <i>larionovae</i> **	27	2,1	3,4	1,1	1,7	1,3	0,62
III, XIV	983/230	U1. (<i>Tjulbaria</i>) <i>tshaaneki</i> **	35	3,5	5,3	—	2,8	1,0	0,66

* В верхнеживетском подъярусе, в асмуссневой зоне.

** В нижнеживетском подъярусе, в верхних улугкемиевых слоях.

*** В нижнеживетском подъярусе, в нижних улугкемиевых слоях.

Обозначения: В—высота, Д—длина, дз—длина задней части спинного края, дп—длина передней части спинного края, кп—длина переднего края створки

U1. (*Tjulbaria*) *tshaaneki* Novojilov et Ig. Varentsov, sp. nov.
Рис. 1, XIII, XIV (голотип, ПИН № 983/230)

Д и а г н о з. Длина спинного края меньше высоты створок и почти вдвое меньше их длины; вогнутость уплощенная; синусоидный угол 80° . Полосы роста узкие, особенно в нижней части, с утолщенными краями, их количество ~ 35 . Вид назван по рч. Чаанек.

М а т е р и а л. 6 створок, ПИН: №№ 849/37, 849/50; 850/10, 850/37; 853/55; 983/230.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР и
Институт нефти Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. М. Варенцов, ДАН, 104, № 3, 459 (1955). ² Н. И. Новожилов, р. Палеонт. инст. АН СССР, 48 (1954). ³ Н. И. Новожилов, ДАН, 95, № 1, 59 (1954). ⁴ Н. И. Новожилов, ДАН, 102, № 1, 153 (1955). ⁵ Н. И. Новожилов, Вопросы геологии Азии, 2, 774 (1955). ⁶ Ch. Depéret, P. Mazeraud, Soc. d'Hist. Nat. d'Autun, Bull. 25 (1912). ⁷ T. Kobayashi, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sect. II, 9, Pt. 1 (1954). ⁸ E. R. Raymond, Bull. Mus. Comparat. Zool. Harvard Coll. 59, № 3 (1946).

В. Г. ПЕТРОВА

ЦИТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯЙЦЕКЛЕТОК РЫБ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

Вопросы обмена нуклеиновых кислот в последние годы вызывают значительный интерес со стороны многих исследователей (^{1, 2}). Большое внимание уделяется, в частности, изучению цикла нуклеиновых кислот в половых клетках (³), а также из ранних этапах эмбрионального развития (^{4, 5}). В результате этих исследований был обнаружен ряд общих закономерностей в динамике нуклеиновых кислот в ходе гаметогенеза. Этой же проблеме посвящена и настоящая работа.

Для исследования были использованы представители следующих отрядов высших рыб (Teleostomi) с различными сроками икрометания: 1) отряд окунеобразных (Perciformes) — окунь, нерест в апреле; 2) отряд карпообразных (Cypriniformes) — карась, нерест в июне; 3) отряд сельдевидных (Clupeiformes) — ряпушка, нерест в октябре — ноябре; 4) отряд зубастых карповых (Surginodonti) — гупи, живородящие аквариумные рыбки, дающие потомство в течение круглого года.

Из рыб различного возраста извлекались яичники, которые фиксировались смесями Буэна, Карнуа и Шампи. Материал заливался через хлороформ в парафин. Срезы окрашивались гематоксилином Бемера с эозином, эозин-азуром II, железным гематоксилином по Гейденгайну, метиловым зеленым с пиронином по Унна, проводилась реакция Фельгена. Часть препаратов для удаления рибонуклеиновой кислоты обрабатывалась рибонуклеазой по Роскину (⁶), а также 5% трихлоруксусной кислотой (при 90° в течение 15 мин.). Для суждения об изменениях содержания рибонуклеиновой кислоты в цитоплазме яйцеклеток использовалась шкала сравнения.

Полученные данные позволяют говорить о том, что различия во времени нереста не отражаются на характере процессов, протекающих в яйцеклетках: у всех изученных объектов наблюдается большое сходство динамики нуклеиновых кислот в ходе развития яйцевых клеток от овогоний до овоцитов первого порядка в фазе большого роста.

Ядра овогоний дают отчетливую реакцию на дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). Наибольшее количество ДНК наблюдается в ядрах овогоний карася, причем в этом случае ДНК обнаруживается и в ядрах молодых овоцитов на стадии малого роста, чего не отмечается у представителей других отрядов. Беднее ДНК ядра овогоний окуня и ряпушки, наименьшее количество этого соединения содержится в ядрах овогоний гупи.

В ядрах имеется одно ядрышко и зернистость, дающие реакцию на рибонуклеиновую кислоту (РНК).

По мере развития яйцевых клеток количество ДНК в ядрах постепенно убывает. В овоцитах первого порядка в фазе малого роста, при достижении ими объема в среднем $200 \times 10^3 \mu^3$ ядро и в овоцитах карася уже перестает давать положительную реакцию Фельгена (рис. 1).

Эти наблюдения не согласуются с гипотезой видового постоянства ДНК, поддерживаемой в настоящее время рядом цитологов (⁷⁻⁹).

Одновременно с исчезновением ДНК в ядрах начинают появляться новые

дрышки, богатые РНК, число которых увеличивается с ростом яйцеклетки. величина ядрышек разнообразна: от очень мелких, лежащих приблизительно в центре ядра, до весьма крупных, расположенных по его периферии. крупные ядрышки вакуолизированы.

По мере перемещения ядра на периферию овоцитов первого порядка, при подготовке их к первому делению созревания вакуолизированные ядрышки начинают собираться обычно к центру ядра, где они сливаются между собой, в результате чего образуются более крупные ядрышки, диаметром в среднем $13,2 \mu$. На более ранних стадиях ядрышки имеют диаметр в среднем $5,2 \mu$.

В дальнейшем укрупненные ядрышки смещаются к краю ядра и выходят за его пределы, растворяясь в цитоплазме. На изученных объектах не представляется возможным связать выход ядрышек в цитоплазму с процессом желтообразования (как это делает ряд авторов), так как к этому моменту овоцит уже целиком заполнен желточными зернами.

По мере развития яйцеклеток от овогоний овоцитов первого порядка в фазе малого роста резко нарастает содержание РНК в цитоплазме. Так, при увеличении среднего объема клеток от $0,5 \times 10^3$, до $200 \times 10^3 \mu^3$ интенсивность пиронинофилии цитоплазмы возрастает приблизительно в 32 раза.

Наиболее интенсивно идет накопление РНК в цитоплазме овоцитов карася, менее быстро в яйцеклетках ряпушки, еще медленнее у окуня, наименее отчетливо это явление выступает в овоцитах гупи.

С появлением желточных зерен в цитоплазме овоцитов первого порядка в фазе большого роста количество РНК быстро убывает. Этот процесс особенно интенсивно идет в цитоплазме овоцитов гупи; в цитоплазме яйцеклеток карася желток появляется при наибольшем содержании РНК и расхождение ее идет медленнее, чем в овоцитах представителей остальных отрядов. Незадолго до первого деления созревания уже не удастся обнаружить присутствия РНК в заполненном желтком овоците или содержание ее очень мало.

Данное явление нельзя связать с увеличением объема клеток, так как в выросшем овоците цитоплазма сведена к тонким прослойкам между зернами желтка. Эти прослойки цитоплазмы или совсем не окрашиваются пиронином, или окрашиваются в бледно-розовый цвет.

Накопление РНК в фазе малого роста можно объяснить подготовкой половых клеток к желтообразованию, а исчезновение ее в фазе большого роста, видимо, связано с участием РНК в синтезе белковых веществ желточных зерен.

Обращают на себя внимание изменения, происходящие в зернах желтка овоцитов первого порядка в фазе большого роста незадолго до первого деления созревания. В них начинают накапливаться фельгенположительные

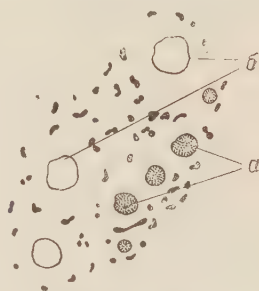


Рис. 1. Яичник карася. Фиксация по Карнуа, реакция Фельгена. Ядра овогоний (а) дают положительную реакцию Фельгена, ядра овоцитов первого порядка (б) не дают реакции Фельгена



Рис. 2. Яичник гупи. Фиксация по Карнуа, гилловый зеленый с пиронином. Овоциты в фазе малого роста (а) — цитоплазмы богата РНК; овоцит в фазе большого роста (б) — значительное уменьшение содержания РНК в цитоплазме; овоцит в фазе большого роста заполнен желтком, присутствие РНК в цитоплазме не обнаруживается

сведена к тонким прослойкам между зернами желтка. Эти прослойки цитоплазмы или совсем не окрашиваются пиронином, или окрашиваются в бледно-розовый цвет.

Накопление РНК в фазе малого роста можно объяснить подготовкой половых клеток к желтообразованию, а исчезновение ее в фазе большого роста, видимо, связано с участием РНК в синтезе белковых веществ желточных зерен.

Обращают на себя внимание изменения, происходящие в зернах желтка овоцитов первого порядка в фазе большого роста незадолго до первого деления созревания. В них начинают накапливаться фельгенположительные

вещества, дающие окраску после обработки реактивом Шиффа с предварительным кислотным гидролизом при 60°. В процессе дальнейшего роста яйцевых клеток в желтке параллельно с фельгенположительным материалом появляется РНК, а также пиронинофильные вещества, сохраняющиеся и после обработки препаратов трихлоруксусной кислотой. Наиболее богаты этими веществами желточные зерна овоцитов ряпушки и карася, и особенно ими желток овоцитов гупи.

Положительная реакция Фельгена, даваемая желточными зернами, evidentemente обусловлена содержанием в них ДНК, так как и без предварительного гидролиза в контрольных срезах отмечается интенсивное окрашивание желтка реактивом Шиффа.

Против содержания в желтке ДНК говорят и результаты обработки препаратов трихлоруксусной кислотой, которая, как известно, растворяет нуклеиновые кислоты. Вместе с тем, после такой обработки желточные зерна продолжали давать окрашивание с реактивом Шиффа. Следовательно, истинная природа фельгенположительных веществ в желтке остается неизвестной.

Во всяком случае, по видимому, это не ДНК и не плазмаль; содержание последнего исключается примененной фиксацией (смесь Карнуа), а также последующей обработкой препаратов спиртом.

Ленинградский санитарно-гигиенический
медицинский институт

Поступило
9 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., **31**, № 1, 38 (1951). ² Дж. Дэвидсон, Биохимия нуклеиновых кислот, М., 1953. ³ П. В. Макаров, Сборн. Вопросы биологии оплодотворения, Л., 1954. ⁴ Ж. Браше, Сборн. Некоторые вопросы современной эмбриофизиологии, М., 1951. ⁵ H. Swift, R. Kleinfeld, *Physiol. Zool.*, **24**, № 4, 301 (1953). ⁶ Г. И. Роскин, Микроскопическая техника, М., 1954. ⁷ R. Vendrely, C. Vendrely, *Experientia*, **5**, № 8, 327 (1949). ⁸ H. Swift, *Physiol. Zool.*, **23**, № 3, 169 (1950). ⁹ A. E. Mirsky, H. Ris, *J. Gen. Physiol.*, **34**, № 4, 451 (1951).

О. И. ТОПЧИЕВА

О РЕАКТИВНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЭНДОМЕТРИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ РАЗДРАЖИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 28 IV 1956)

Изучение реактивных свойств эндометрия имеет существенное значение, так как ткань его часто подвергается повреждающим влияниям, особенно в патологических условиях (гормональные нарушения, воспалительные процессы), что нередко отражается и на всем организме.

Настоящая работа предпринята для уточнения основных реактивных процессов в эндометрии при повреждающих воздействиях на него. Агентами, вызывающими повреждение, были взяты: йодная настойка как вещество, действующее на ткани прижигающим образом и вызывающее в них обширное воспаление, и скипидар как средство, вызывающее гнойный процесс.

В литературе нам удалось найти лишь три работы, в которых изучалось действие йода на слизистую оболочку матки у человека (^{7,8}), и в эксперименте на животных (⁶), но изменения эндометрия в этих работах описаны крайне недостаточно.

Опыты поставлены нами на 28 небеременных крольчихах при отсутствии у них так называемой «ложной беременности». После чревосечения в асептических условиях под эфирным наркозом в просвет трубного конца одного из рогов матки вводилось 0,5 мл 1% раствора йода в 70% спирте, или 0,2 мл 50% раствора скипидара в растительном масле.

При введении этих веществ наступали энергичные перистальтические сокращения рога, приводившие к их выведению. Раствор йода оказывал прижигающее действие на эндометрий, скипидар же вызывал только гиперемию и отек без повреждения слизистой оболочки; поэтому при введении скипидара для удержания его производилось сужение просвета рога путем наложения лигатуры. Рога исследовались в сроки от нескольких часов до 15 суток после введения раздражителя (фиксация в центро-ксерической жидкости или 5% формалине, заливка в целлоидин-парафин, окраска срезов гематоксилин-эозином и пикро-фуксином).

После введения йода в ранних стадиях (12, 24 часа) наблюдался некроз слизистой оболочки, который захватывал эндометрий неравномерно: местами до $\frac{1}{3}$ толщины, местами же почти до мышечного слоя. Подлежащая единственная ткань отечна, в ней обширные кровоизлияния и небольшое количество лейкоцитов. Через 2 суток зона некроза, отложений фибрина кровоизлияний в большинстве участков эндометрия резко отграничена. В прилежащем неповрежденном слое слизистой — выраженная пролиферация соединительнотканых клеток, особенно вокруг сосудов. Лейкоцитарная реакция остается слабо выраженной. На 3—4 сутки некротический слой слизистой уже отторгнут. Местами в просвете рога видны некротические массы, заполняющие во многих опытах весь его просвет. После отторжения некротизированной слизистой остается слой грануляций; на поверхности их среди остатков некротизированной ткани много макрофагов, резорбирующих некротические массы; здесь же встречаются гигантские клетки.

Разрастание грануляционной ткани достигает значительной степени, особенно на 4—6 день (рис. 1), после чего наступает ее созревание с превращением в волокнистую рубцовую ткань. Просвет рога суживается и превращается в канал неправильной формы (рис. 2); местами просвет рога облитирован.

Уже с 3—4 дня поверхность грануляций местами выстлана короткими пластами однорядного эпителия. На 10 день просвет рога на всем протяжении эпителизирован. Главным источником восстановления эпителиального покрова и желез эндометрия являются единичные, уцелевшие от повреждения железы, лежащие под слоем некроза. Эпителий их утрачивает свою дифференцировку, в нем уже через 24 часа содержатся митозы. Такой эпителий в дальнейшем (3—8 день) нарастает на поверхность грануляционной ткани и выстилает ее. Пласт эпителия, покрывающий грануляционную ткань, состоит из одного ряда раздифференцированных крупных клеток неправильной полигональной или кубической формы со светлой протоплазмой; апикальная часть их иногда имеет булавовидные вздутия. Ядра их различной величины, пузырчатые, нередко в них митозы. Пласты таких клеток местами образуют врастания железистых трубок в подлежащую грануляционную ткань, что наблюдается лишь в той стадии воспаления, когда происходит пролиферация молодых соединительнотканых клеток (рис. 3). Если же созревание грануляционной ткани достигло стадии образования коллагеновых волокон, погружного роста эпителия не наблюдается. Однако и при отсутствии погружного роста клетки поверхностного пласта продолжают митотически делиться и постепенно дифференцируются в эпителий, свойственный эндометрию. Число эпителиальных клеток продолжает увеличиваться, они превращаются в высокие призматические клетки с вытянутыми ядрами, лежащими на разных уровнях. Между ними часто встречаются «штифтовые клетки». Теснящие друг друга клетки веерообразно располагаются на мелких фестончатых выступах, вдающихся в просвет рога.

В участках, подвергшихся поверхностному прижигающему действию, среди ткани, богатой молодыми соединительноткаными и блуждающими клетками, встречаются эпителиальные разрастания, образующие петли, тяжи и трубчатые структуры причудливой формы.

При рассасывании и организации некротической ткани местами наблюдается рост эпителия по ее поверхности в виде однорядного пласта из уплощенных веретенообразных или вздутых клеток.

После введения скипидара через 6 час. просвет рога расширен воспалительным экссудатом, стенка рога резко отечна, в слизистой его много лейкоцитов, меньше полибластов, сосуды расширены, особенно в слизистой, где местами наблюдаются мелкие кровоизлияния. Через 24 часа имеется некротическая, ограниченная широкой зоной инфильтрации из полиморфных ядерных лейкоцитов, крупных одноядерных клеток и ядерного распада местами доходящей до мышечного слоя. Встречаются также небольшие участки уцелевшей слизистой, выстланной эпителием и содержащей железы. К 3—5 дням некротическая слизистая инфильтрирована преимущественно одноядерными полибластическими клетками, многие из которых подвергаются гибели. В глубоком слое слизистой — выраженная пролиферация соединительнотканых клеток; непосредственно под участками некроза — небольшие количества макрофагов. После отпадения некротического слоя из сохранившихся единичных желез идет эпителизация поверхности; однослойный пласт из низко дифференцированных эпителиальных клеток выстилает соединительную ткань, местами растет по поверхности остатков некроза; подрастает под них и проникает в щели среди некротических масс. Клетки эпителиального пласта — неправильной формы различной величины: большей частью и они крупны, высоки, апикальная часть их выпукла, протоплазма базофильна, пениста. Ядра клеток крупны, бледны, лежат на различных уровнях, нередко в апикальной части клетки, имеющей булавовидную форму. Местами клетки образуют в пласте двуядерные структуры.



Рис. 1



Рис. 2

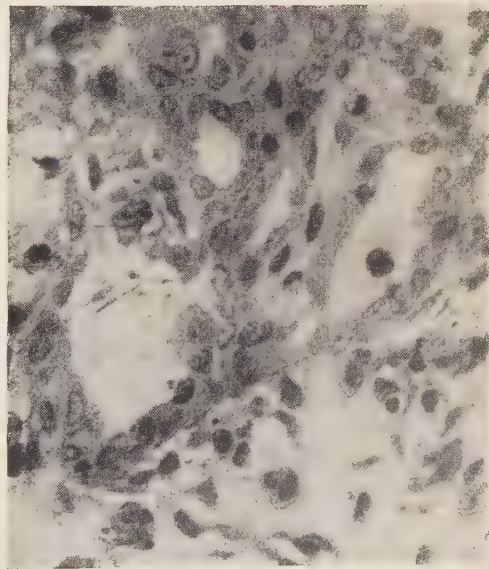


Рис. 3

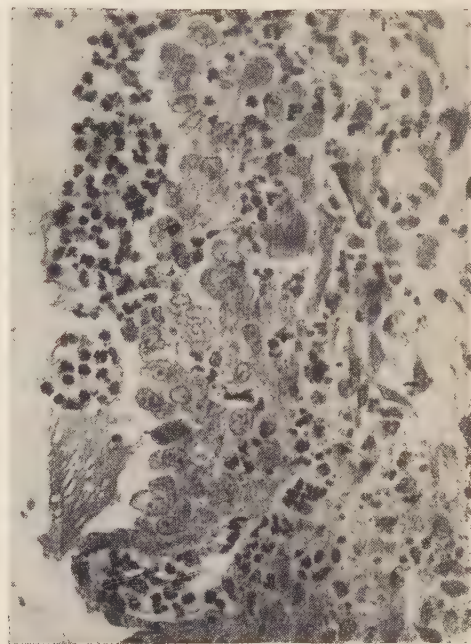


Рис. 4

Рис. 1. Просвет рога, окруженный грануляционной тканью (6 суток после введения йода). В просвете некротические массы, справа внизу — сохранившийся просвет желез

Рис. 2. Деформированный просвет рога среди созревающей грануляционной ткани (15 суток после введения йода)

Рис. 3. Железистые трубки, врастающие в грануляционную ткань (8 суток после введения йода)

Рис. 4. Многослойное нагромождение в эпителиальном пласте при отторжении гнойных масс и регенерации эндометрия (3 суток после введения скипидара)

По очистившейся от некроза поверхности соединительной ткани эпителий растет довольно ровным пластом; если же на его пути встречаются остатки некротических масс, то при их обрастании эпителиальные клетки сдвигаются или наслаиваются друг на друга, образуя беспорядочные многоклеточные нагромождения (рис. 4). К 10 дню расплавленная некротическая слизистая оказывается отторгнутой на всем протяжении. Просвет рога ограничен зрелой грануляционной тканью, бедной клетками, содержащей много коллагеновых волокон, повсюду выстланной эпителиальным пластом из кубических или низких призматических клеток, содержащих митозы. Местами встречаются небольшие выросты из молодой соединительной ткани, куда с поверхности проникают тяжи и трубочки из эпителиальных клеток.

Таким образом, для рога матки характерна быстрая элиминация повреждающих веществ и некротических масс, из просвета, а также быстрое течение воспалительного процесса и регенерации слизистой с восстановлением ее структуры на менее поврежденных местах и образованием рубцовой ткани на более поврежденных.

Характер воспалительной реакции зависит от природы примененного раздражителя. При повреждении скипидаром наблюдается преимущественно лейкоцитарная реакция; при действии йода — накопление макрофагов и значительное развитие грануляционной ткани.

При действии обоих раздражителей возникают воспалительные и регенераторные разрастания эпителия, дифференцирующиеся затем в эпителий, свойственный эндометрию. Эпителий, выстилающий поверхность молодой соединительной ткани, образует погружные вроскания с последующей дифференцировкой желез, как это показано В. Г. Гаршиным и для других видов эпителия⁽²⁾. В участках, где эпителиальный пласт нарастает на фиброзную ткань, железы не образуются.

Для эпителия матки, утратившего дифференцировку в процессе регенерации и воспалительных разрастаний, характерны полиморфизм как отдельных клеток, так и всего пласта, что вообще свойственно, повидимому, растущему целонефродермальному эпителию^(1, 3-5).

Строение эпителиального пласта в известной мере зависит от характера подлежащей ткани. Так, многоядные клеточные нагромождения возникают при нарастании пласта на рыхлые гнойные массы; пласт из уплощенных или веретенообразных клеток наблюдается при нарастании на плотный субстрат (фибрин).

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
9 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ш. Д. Галустян, Арх. биол. наук., **38** (1935). ² В. Г. Гаршин, Воспалительные разрастания эпителия, их биологическое значение и отношение к проблеме рака, 1939. ³ З. П. Жемкова, Изменения маточного эпителия кролика при беременности, Диссертация, Л., 1946. ⁴ М. А. Захарьевская, Арх. биол. наук., **51** (1938). ⁵ В. Е. Цымбал, Арх. биол. наук, **38** (1935). ⁶ H. K ö n i g e s, Cbl. f. Gynäkol., № 5, 286 (1933). ⁷ R. A. T s c h e r t o k, Arch. f. Gynäkol., **154**, 492 (1933). ⁸ B u r g a r d (цит. по (?)).

И. М. СУРИКОВ

**О СОСТАВЕ ПОПУЛЯЦИИ РЖИ ПО САМОФЕРТИЛЬНОСТИ
СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЕ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 21 V 1956)

К настоящему времени установлено (¹⁻¹²), что популяции ржи состоят из растений, резко различающихся между собой по самофертильности, которая колеблется от 0 и почти до 100%. Однако относительно объема, занимаемого в популяции группами сходных по этому признаку особей, имеются очень противоречивые данные. Большинство авторов склоняется к мнению, что самостерильные и низкосамофертильные расы преобладают в популяции, а высокосамофертильные растения встречаются в ней реже всего (^{4, 5, 8, 10, 12}). С этим тесно связан вопрос о доминировании факторов, определяющих отношение ржи к самоопылению. Наблюдения за поведением потомства инцуктурируемых растений привели к выводу о доминировании самостерильности (^{4, 11}). Однако гибридологический анализ (^{5, 15}) дает серьезные доказательства правильности точки зрения о доминировании высокой фертильности (см. также (¹²⁻¹⁴)).

В наших опытах по инцухту ржи, ставившихся на Петергофской базе Биологического института Ленинградского университета, в качестве исходного материала использовался озимый сорт Вятка, образцы семян которого были получены на Ленинградской селекционной станции в Суйде, а также от других селекционных станций Советского Союза. Мы сравнивали поведение Вятки из разных мест репродукции по признаку самофертильности. Проводилось также изучение влияния условий яровизации и различных фонов удобрения на этот признак. В результате инцухта сорта Вятки в 1954 и 1955 гг. с изоляцией одиночных колосьев в пергаментных изоляторах мы выяснили, что условия вегетации существенно не затрагивают самофертильности популяции ржи. Различие по месту репродукции также не оказало какого-либо заметного влияния на признак самофертильности сорта. При этом была замечена любопытная закономерность в соотношении стерильных и фертильных колосьев, которая на наш взгляд, заслуживает серьезного изучения. Объединив данные, полученные на многих делянках в разных вариантах опытов и наименее подозреваемые в возможных ошибках эксперимента (с которыми всегда в той или иной мере приходится иметь дело при изоляции ржи), мы получили возможность провести анализ достаточно большого количества данных, позволяющего с высокой степенью вероятности говорить о достоверности полученных результатов. В табл. 1 представлены данные о числе стерильных и фертильных колосьев на каждой опытной делянке и суммарные показатели. В группу стерильных колосьев мы относили только те, которые совсем не завязали зерен под изолятором. В группу фертильных колосьев были объединены все колосья, имевшие в результате принудительного самопыления хотя бы одно зерно.

Всего на 59 делянках нами было изолировано 1473 колоса. Из них 982 колоса оказались полностью стерильными, а 491 имели завязываемость одного или большего числа зерен на колос и составляли группу фертильных

олосьев. Отношение количества стерильных колосьев к количеству фер-
ильных, равное 982 : 491, в точности соответствует простому отношению
: 1.

Ввиду того, что для суммирования показателей нами были взяты резуль-
аты различных опытов, представлялось необходимым проверить, является ли
оведение популяции ржи сходным на всех делянках или имеются резко от-
ичные варианты, ответственные

а нарушение возможного мен-
елевского отношения. Для ста-
истического сравнения показа-
елей мы воспользовались мето-
ом χ^2 . В данном случае число
епеней свободы $n = 58$ и $\chi^2 =$
 $= 61,425$. Воспользовавшись
ормулой расчета достоверности
азницы для случаев с числом
епеней свободы более 30, мы
олучили $\sqrt{2\chi^2} - \sqrt{2n-1} = 0,37$,
то значительно меньше 2. Таким
образом, имеется высокая сте-
ень достоверности отсутствия
азницы в поведении ржи сорта
ятки на разных делянках опы-
ов, что позволяет нам с полной
веренностью оперировать объ-
диненными показателями.

Что касается полученного от-
ошения 2 : 1, отличающегося
т обычного менделевского 3 : 1,
о нам кажется возможным вы-
винуть следующую гипотезу для
бъяснения этого факта. Не ка-
аясь вопроса о генетическом
пределении различий в степени
амофертильности, механизм ко-
орого, вероятно, достаточно
ложен, мы принимаем, что са-
остерильность у ржи при скре-
дивании доминирует над само-
фертильностью и расщепление
о втором гибридном поколении
отношении только этих двух
льтернатив идет по обычной мо-
огибридной схеме. Так как в пе-

екрестно опыляющейся популя-
ии при нормальном поведении факторов должно наблюдаться сохранение
дного и того же генотипического состава в ряде поколений, мы могли бы
ждать наличия растений с тремя генотипами: AA (через A мы условно обо-
начаем фактор стерильности), +2Aa (через a мы обозначаем фактор само-
фертильности, аллеломорфный предыдущему), +aa при двух фенотипах:
терильные и фертильные в отношении 3 : 1. С первого взгляда можно было
бы предположить, что вследствие наличия достаточного количества плюс-
одификаций стерильных растений происходит сдвиг соотношения, но
огда мы скорее обнаружили бы в популяции любое дробное отношение, но
е такое точное 2 : 1, как наблюдалось в наших опытах. Очевидно, что здесь
имеют место какие-то генетические причины. Мы предполагаем, что растения
енотипа AA в популяции отсутствуют или, по крайней мере, играют в ней
алозаметную роль. Тогда все или почти все стерильные растения обладают

Таблица 1

Соотношение числа стерильных и фертильных
колосьев при изоляции ржи сорта Вятки на
разных опытных делянках

№№ делянок	Стерильных	Фертильных	Итого	№№ делянок	Стерильных	Фертильных	Итого
1	5	5	10	30	20	10	30
2	10	10	20	31	22	8	30
3	4	1	5	32	15	14	29
4	8	2	10	33	19	11	30
5	6	4	10	34	24	6	30
6	14	6	20	35	20	10	30
7	15	5	20	36	21	9	30
8	8	2	10	37	17	14	31
9	16	14	30	38	22	8	30
10	19	11	30	39	6	2	8
11	21	8	29	40	19	11	30
12	17	13	30	41	11	9	20
13	10	10	20	42	14	5	19
14	15	6	21	43	14	6	20
15	21	7	28	44	13	7	20
16	20	10	30	45	6	4	10
17	13	6	19	46	8	2	10
18	18	12	30	47	7	3	10
19	21	9	30	48	18	11	29
20	26	4	30	49	15	15	30
21	18	8	26	50	22	8	30
22	18	12	30	51	20	10	30
23	23	7	30	52	14	16	30
24	17	13	30	53	23	7	30
25	18	12	30	54	22	8	30
26	20	10	30	55	17	13	30
27	27	3	30	56	20	10	30
28	17	12	29	57	21	9	30
29	22	8	30	58	24	6	30
				59	21	9	30

Всего | 982 | 491 | 1473

гетерозиготным генотипом Аа, и в составе популяции имеются два типа особей: 2Аа+аа в соотношении 2 : 1. Возможно, что сочетание двух факторов стерильности АА оказывает летальное действие на развивающуюся зиготу. Косвенное подтверждение наша точка зрения находит в том факте, что у ржи наблюдается значительный процент череззерницы, иногда превышающий 25%. Его объяснение только влиянием неблагоприятных погодных условий во время цветения несколько натянуто. Имеются данные, что у ржи значительное количество начавших развитие зигот на разных этапах этого развития замирает и зародыш не достигает зрелого состояния (¹⁶). Возможно, что по крайней мере часть подобных зигот обладает генотипом АА. Без сомнения, наше предположение является весьма схематичным и, вероятно, очень приблизительным объяснением полученного факта и требует тщательной экспериментальной проверки.

У нас имеются некоторые, правда, немногочисленные данные о составе популяции двух других сортов ржи в отношении изучаемого признака. Так, в 1954 г. при изоляции 200 колосьев яровой ржи Петкуская, семена которой были получены на Ленинградской селекционной станции, 137 колосьев или 68,5% оказались полностью стерильными, а 63 или 31,5% — фертильными. Данное отношение также достоверно не отличается от 2 : 1. χ^2 в этом случае равен 0,308, что при числе степеней свободы $n = 1$ соответствует $0,70 > P > 0,50$. В 1955 г. тот же сорт дал при изоляции 20 отдельных колосьев 14 или 70,0% стерильных и 6 или 30,0% фертильных, что также достоверно не отличается от полученного соотношения. Аналогично вел себя яровая рожь Ленинградская (семена получены там же), которая из 20 изолированных в 1954 г. колосьев дала 13 или 65,0% стерильных и 7 или 35,0% фертильных. Таким образом, мы и на других сортах получили сходные с приведенными выше данные о составе популяции. Вероятно наследственный механизм самофертильности у многих сортов такого пере-крестника, как рожь, особенно в условиях выращивания сортовых посевов при отсутствии пространственной изоляции, одинаков.

Как уже отмечалось выше, нами в группу фертильных колосьев были объединены те, которые имели хотя бы одно завязавшееся при изоляции зерно. При этом оказалось, что в популяции Вятки присутствуют растения как с низкой самофертильностью, так и с достаточно высокой, достигающей 25 зерен на колос. Среднее число зерен на колос при изоляции 1473 колосьев найдено равным 0,77. Состав популяции Вятки в отношении признака самофертильности был следующий:

Число зерен на колос	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	15	20	21	23	24	25
Число колосьев	982	295	82	39	22	21	7	5	5	1	3	1	3	1	1	1	1	1	1

Можно отметить, что в группе фертильных колосьев наиболее заметную роль (295 колосьев из 491) играют колосья с наименьшей фертильностью, а именно: 1 зерно на колос. Далее в убывающих количествах располагаются группы колосьев с фертильностью 2, 3, 4 и более зерен. Группа с фертильностью 20—25 зерен на колос представлена 6 колосьями, что составляет около 1,2% от общего числа фертильных колосьев и около 0,4% от всей суммы изолированных растений. В числе этих 6 наиболее высокофертильных колосьев нами были обнаружены 2, давшие только светлоокрашенные, желтые зерновки. У ржи зеленозерность доминирует над желтозерностью, и желтозерные по фенотипу растения являются рецессивными гомозиготами. Всякое переопыление этих растений с зеленозерными формами, пыльца которых всегда имеется в воздухе во время цветения популяции, дает по крайней мере некоторое количество ксенийных, темноокрашенных зерновок. Получение при изоляции только желтоокрашенного зерна говорит о том, что изоляция в этом случае оказалась полностью эффективной, и мы не имели симуляции самофертильности, с наличием которой приходится считаться в опытах по индукту ржи. Это позволяет нам с уверенностью утверждать, что рас-

тения с самофертильностью порядка 20—25 зерен на колос действительно присутствуют в популяции Вятки. Говорить о наличии в ней более высоко-самофертильных особей пока нет никаких оснований.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
21 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R i m p a u, Landwirtsch. Jahrb., 6, 1073 (1877). ² W. R i m p a u, Landwirtsch. Jahrb., 11, 875 (1882). ³ K. U l r i c h, Die Bestäubung und Befruchtung des Roggens, Inaug. Dissert., 1902. ⁴ H. N i l s s o n, Zs. f. Pflanzenzucht., 4, 1 (1916). ⁵ H. N i l s s o n, Hereditas., 39, 1—2, 65 (1953). ⁶ B. D. L e i t h, J. Am. Soc. Agron., 17, 3, 129 (1925). ⁷ Г. Р э г о, Зап. Беларус. Дзярж. Акад. сельск. гасп., 6, 152 (1928). ⁸ К. Ф. А г е е в, Изв. Сел.-хоз. Академии им. К. А. Тимирязева, кн. 4, 143 (1929). ⁹ К. Ф. А г е е в, Тр. Всес. съезда по генетике, селекции, семеноводству и племенному животноводству, 4, 17 (1930). ¹⁰ В. и В. А н т р о п о в ы, Рожь СССР и сопредельных стран, Приложение 36-е к Тр. по прикл. бот., ген. и сел., 1929. ¹¹ В. И. и В. Ф. А н т р о п о в ы, Теоретические основы селекции растений, 2, 1935. ¹² А. А. К р а с н ю к, Тр. Саратов. селекц. опытн. ст., сер. 4, I (1935). ¹³ А. А. К р а с н ю к, Соц. зерн. хоз., № 4, 84 (1935). ¹⁴ А. А. К р а с н ю к, Соц. реконстр. сел. хоз., № 12, 104 (1936). ¹⁵ R. F. P e t e r s o n, Sci. Agric., 14, 12, 651 (1934). ¹⁶ M. L a n d e s, Am. J. of Bot., 26, 8, 567 (1939).

Н. Г. ВИНОГРАДОВА

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АБИССАЛЬНОЙ ДОННОЙ ФАУНЫ МИРОВОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

Вопрос о вертикальном распределении глубоководной фауны, о наличии или отсутствии зональности в ее распределении и о границах между отдельными зонами поднимался в литературе неоднократно.

Глубоководная фауна, верхняя граница распространения которой проводится различными авторами на глубинах от 200—400 до 1000 м, делится обычно на фауну батимальной или архибентальной зоны и абиссальной зоны. Граница между этими двумя зонами различными авторами проводилась на различных глубинах 1000 м (^{14, 15, 17, 20}), 2000 м (^{4, 5, 10, 16, 19}), 2560 м (¹⁸) и 3000 м (^{9, 3, 12}). Однако еще Экман (¹⁵) подчеркивал, что положение этой границы очень относительно: так как специальных исследований для ее определения не производилось и не существовало даже критерия для этого. Оставался открытым вопрос и о том, существует ли вообще неравномерность в смене систематического состава глубоководной фауны по вертикали, или эти изменения происходят постепенно и таким образом какая бы то ни было батиметрическая зональность глубоководной фауны отсутствует.

Мы произвели анализ вертикального распределения некоторых групп беспозвоночных животных: Spongia, Coelenterata, Crustacea (Cirripedia, Isopoda, Decapoda), Pantopoda, Echinodermata (Asteroidea, Echinoidea, Holothurioidea, Crinoidea) и Pogonophora.

По этим группам был собран по возможности весь имеющийся в мировой литературе материал о вертикальном распределении их глубоководных представителей, обитающих на глубинах более 2000 м. Всего было рассмотрено распределение 1144 видов.

Из графика вертикального распределения глубоководных животных (см. рис. 1) видно, что общее количество видов на глубинах более 2000 м довольно быстро убывает с глубиной вплоть до 6000 м, где наблюдается резкий перелом в ходе кривой; ниже 6000 м вплоть до максимальных обследованных глубин (10 300 м) число видов уменьшается очень незначительно.

Составленные нами графики вертикального распределения видов, родов и семейств глубоководных животных строились таким образом, что для каждой группы, помимо общего числа видов в каждом 500-метровом слое от поверхности до предельных глубин ее обитания, указывалось также и число видов, имеющих в данном слое верхнюю и нижнюю границу своего обитания, т. е. число исчезающих или вновь появляющихся на этих глубинах видов. Оказалось, что по мере увеличения глубины видовой состав изменяется не постепенно, а на определенных глубинах резко возрастает как число видов, имеющих здесь нижнюю границу своего распространения, так и число более глубоководных видов, не поднимающихся выше данной глубины. Замечательно, что кривые «появляющихся» и «исчезаю-

щих» видов идут почти параллельно и их максимумы совпадают по глубине. У большинства групп глубоководных донных беспозвоночных такая резкая смена фауны наблюдается на глубинах 2500—3000 и 4000—4500 м. Здесь же у большинства групп, как правило, наблюдается и увеличение общего числа видов. У Spongia, Isopoda и Holothurioidea резкая смена состава фауны происходит также и на глубинах порядка 6000—7000 м.

У различных групп глубины наиболее резкой смены фауны и возрастания общего числа видов могут несколько варьировать. Так, у Spongia,

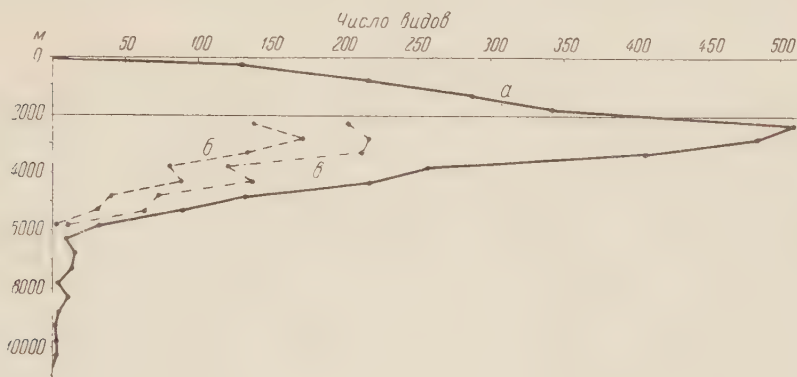


Рис. 1. График вертикального распределения абиссальных животных. а — общее число видов; б — число видов, имеющих в данном слое верхнюю границу обитания; в — число видов, имеющих в данном слое нижнюю границу обитания

Cirripedia, Isopoda, Decapoda, Forcipulata, Crinoidea и Holothurioidea первая область смены фауны приходится на глубины 2500—3000 м, а у Coelenterata, Phanerozonia, Spinulosa и Echinoidea — на глубины 3000—3500 м. Глубина второй области также колеблется в пределах от 4000 до 5000 м. Несмотря на эти колебания, четко выраженные пики на кривых, отражающих смену состава фауны отдельных групп, хорошо заметны и на суммарных кривых, в то время как максимумы общего числа видов на кривых отдельных групп нивелировались при составлении суммарной кривой (рис. 1).

В Атлантическом, Индийском и Тихом океанах глубины, на которых происходит наиболее резкая смена видового состава фауны, примерно одинаковы. Это дает основание полагать, что существуют какие-то общие причины, вызывающие изменение состава основной массы глубоководного донного населения во всем Мировом океане.

На глубинах порядка 3000 м исчезает большое число видов, а также родов и даже семейств животных, широко распространенных в батимальной и даже в сублиторальной зонах океана, и появляется много новых видов, а также и крупных систематических групп беспозвоночных, характерных только для океанических глубин более 3000 м. Так, к глубинам более 3000 м приурочена основная масса представителей глубоководного семейства морских звезд Porcellanasteridae, голотурий Elpidiidae и др. Все представители класса Pogonophora, за исключением трех видов рода Siboglinum, обитают на глубинах более 3000 м или имеют там наибольшее число находок (как, например, Lamellisabella zachsi и Polybrachia annulata).

Смена состава фауны на глубинах 4500 и 6000 м менее значительна и касается главным образом только видового состава. Поэтому верхнюю границу абиссальной зоны мы проводим именно на глубине 3000 м. Естественно, что эта граница не является весьма строгой, а существует хорошо выраженная переходная область между областями распространения батимальной и абиссальной фауны на глубинах порядка 2500—3500 м.

Наличие резко выраженных переходных областей, в которых видовой состав фауны сильно меняется, позволило выделить в абиссальной зоне океана три подзоны:

а) Верхнеабиссальная подзона, верхняя граница которой является одновременно и верхней границей абиссальной зоны, а нижняя граница лежит на глубинах около 4500 м.

б) Нижнеабиссальная подзона, расположенная на глубинах от 4500 до 6000—6500 м. Ее фауна отличается по составу от фауны первой подзоны лишь наличием главным образом видов и редко родов, характерных только для глубин > 4500 м. Более крупные систематические единицы, характерные только для этих глубин, отсутствуют.

в) Ультраабиссальная подзона⁽⁸⁾ на глубинах более 6000—6500 м. Имеются указания^(1, 2, 7, 8, 11), что глубины океана, превышающие 6000 м, заселены особой, характерной для них фауной, в состав которой входит ряд эндемичных родов и даже семейств животных. Это позволяет предполагать существование здесь особой, характеризующейся большой степенью обособленности по систематическому составу фауны глубоководной зоны (а не подзоны). Однако окончательное разрешение этого вопроса возможно лишь после сработки всего имеющегося фаунистического материала с этих глубин.

В настоящее время довольно трудно сказать что-либо не только о возможных причинах приуроченности четко выраженных областей смены фауны именно к глубинам порядка 3000 и 4000.—4500 м, но и о причинах их существования вообще. Объяснение этого явления, видимо, следует искать как в экологии глубоководных животных, так и в исторических причинах, обусловивших существование глубоководной фауны.

Сопоставление графика вертикального распределения глубоководной донной фауны с гипсографической кривой земной коры дает очень интересный результат. Области наиболее резкой смены видового состава фауны приурочены как раз к местам наибольшей степени изогнутости гипсографической кривой подводной части земной коры, а также к местам перехода ее от вогнутости к выпуклости, т. е. именно к глубинам 3000, 4500 и 6000—7000 м. Видимо, на этих глубинах происходят существенные, пока мало изученные, изменения факторов внешней среды, связанные с изменением общей конфигурации дна Мирового океана.

Большое значение в распределении глубоководных животных имеет, видимо, трофический фактор. Так, Экман⁽¹⁶⁾ пытался объяснить зональность вертикального распределения глубоководной фауны зональностью распределения геологических факторов, в частности, бедных питательными веществами эвпелагических осадков, верхняя граница которых лежит приблизительно на глубине 2000 м. На основании анализа содержимого кишечника животных дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана М. Н. Соколова⁽⁹⁾ пришла к выводу, что все основные изменения удельного значения в фауне и соотношений трех основных пищевых группировок глубоководного бентоса: сестонофагов, грунтоедов и плотоядных приурочены к глубинам 3000, 5000 и 8000 м. Наиболее резкие границы распределения пищевых группировок глубоководного бентоса располагаются на глубинах около 3000 м и около 8000 м, что хорошо совпадает с приводимыми нами данными о глубинах наиболее резкой смены таксономического состава фауны.

Особое внимание привлекает к себе тот факт, что в абиссали океана большую роль играют древние, примитивные группы донных животных, таких, как Triaxonida, Porcellanasteridae, Elasipoda, Asellota и др. В вертикальном распределении именно таких групп животных глубоководные максимумы выражены наиболее четко и абиссальная часть фауны этих групп таксономически наиболее сильно отграничена от фауны батии.

Все это заставляет искать объяснение наличия зон наиболее резкой смены фауны и в исторических причинах, обусловивших формирование глубоководной фауны.

Можно предположить, что заселение больших океанических глубин происходило неравномерно, в несколько этапов, как это указывается Боуреном ⁽¹³⁾ для глубоководных Decapoda. В последнее время в литературе охватываются указания на возможные изменения уровня океана порядка тысяч метров, начиная с палеозоя ⁽⁶⁾, что также может пролить некоторый свет на происхождение зональности вертикального распределения глубоководной фауны.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол., 12 (1955). ² Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградов, Ю. Г. Чиндолова, ДАН, 95, № 2 (1954).
- ³ Н. Г. Виноградова, Диссертация, М., 1955. ⁴ К. М. Дерюгин, Сборн. памяти Н. М. Книповича, 1939. ⁵ Л. А. Зенкевич, Фауна и биологическая продуктивность моря, I, 1951. ⁶ Л. А. Зенкевич, Природа, № 9 (1953). ⁷ Л. А. Зенкевич, 14 Internat. Zool. Congress, Copenhagen, 1953. ⁸ Л. А. Зенкевич, Я. А. Бирштейн, Г. М. Беляев, Природа, № 2 (1954). ⁹ М. Н. Соколова, Диссертация, М., 1954. ¹⁰ П. В. Ушаков, ДАН, 68, № 4 (1949). ¹¹ П. В. Ушаков, Тр. Инст. океанол., 12 (1955). ¹² A. Appellöf, cited after I. Murray and I. Hjort, The Depths of the Ocean, L., 1912. ¹³ K. Beurlen, Natur. und Museum, 1, 6 (1931). ¹⁴ M. W. Johnson, cited after H. U. Swerdrou, M. W. Johnson, and R. H. Flemming, The Oceans, 1942. ¹⁵ S. Ekman, Zoogeography of the Sea, London, 1953. ¹⁶ S. Ekman, 14 Internat. Zool. Congress, Copenhagen, 1953. ¹⁷ R. Hartmayer, Verh. d. Deutsch. Zool. Gesellsch., 1911. ¹⁸ J. Gislén, Kristinberg Zoolog Station, 4 (1930). ¹⁹ I. Murray, I. Hjort, The Depths of the Ocean, L., 1912. ²⁰ H. U. Swerdrou, M. W. Johnson, R. H. Flemming, The Oceans, 1949.

Э. Д. МОРДУХАЙ-БОЛТОВСКАЯ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО БИОЛОГИИ *LEPTODORA KINDTII* FOCKE И *BYTHOTREPHES LEYDIG* РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

1. В Рыбинском водохранилище обитает четыре вида пресноводных хищных клadoцер — *Leptodora kindtii* Focke, *Bythotrephes longimanus* Leydig, *B. cederstroemii* Schoedler и *Polyphemus pediculus* (Linné). Первые три предпочитают пелагиаль; полифемус встречается преимущественно в прибрежной зоне.

В течение 1952—1954 гг. нами проводились исследования распределения и сезонной динамики лептодоры и битотрефеса в Рыбинском водохранилище, для чего нами было собрано и обработано около 400 проб макропланктона. Основная масса материала собрана торпедообразным планктоноуловителем системы Ф. И. Вовка. Это — влекомое орудие лова, в которое в зависимости от сезона вставляются газ разных номеров: весной более частые, например № 25, летом и осенью — №№ 9 и 15. «Торпеда» облавливает большой объем воды (несколько кубометров), который можно учесть, зная скорость судна и время облова, или определить точно, установив в ее корпусе гидрологическую вертушку.

Сравнение проб из разных орудий лова показывает, что планктонная сеть и планктоночерпатель недолавливают этих рачков, «торпеда» является наиболее пригодной для сбора и количественного учета лептодоры и битотрефеса.

2. *Leptodora kindtii* Focke и виды *Bythotrephes* Leydig широко распространены как в самом Рыбинском водохранилище, так и в прилегающих к нему водоемах: Угличском и Ивановском водохранилищах, реках Волге, Шексне, Мологе, оз. Белом и др.

Нами установлено, что в Рыбинском водохранилище имеются оба вида рода *Bythotrephes*: *B. longimanus* Leydig и *B. cederstroemii* Schoedler, причем второй представлен двумя вариантами — *B. cederstroemii* s. str. и *B. cederstroemii* var. *connectens* Lill. При этом в водоеме встречаются все формы хвостовой иглы от совершенно прямой, характерной для *B. longimanus*, до иглы с типичным S-образным изгибом, характерным для *B. cederstroemii*. Интересно, что в июле в Рыбинском водохранилище резко преобладают формы с изгибом хвостовой иглы (*B. cederstroemii*), которые постепенно в течение августа начинают убывать и в конце месяца, особенно в сентябре, исчезают почти совершенно, уступая место формам с прямой иглой (*B. longimanus*). Два факта — наличие всех форм изгиба иглы (видовой признак, который является основным, по Лиллиеборгу ⁽¹⁾) и безусловно сезонная локализация видов *Bythotrephes* — наводит на мысль, не существует ли вообще только один вид *Bythotrephes*, дающий в зависимости от разнообразных условий большое количество вариантов, являющихся локальными или сезонными формами. В связи с этим при дальнейшем изложении мы не разграничиваем виды *Bythotrephes*.

3. Лептодора и битотрефес — летние формы, появляющиеся в водохранилище во второй декаде мая и исчезающие совершенно в конце октября —

ноябре. От ноября до мая они совершенно отсутствуют. Метанауплии лептодоры в водоеме в первые появляются 10—12 мая при температуре 10—12°; наиболее низкая температура, при которой один раз был найден метанауплий лептодоры, была 8,8°. Постепенно, по мере повышения температуры, численность лептодоры растет, достигая максимума в июле или августе. В 1953 г. максимум (86 экз/м³) был достигнут в июле при температуре (во время сбора) 19°, в 1954 г. в августе (148,7 экз/м³) при температуре 18°. В сентябре численность резко падает, в октябре (при температуре 7—8°), попадаются только единичные экземпляры, а в ноябре (при температуре ниже 5,8°) они исчезают совершенно (рис. 1).

Нами отмечено для 1952—53—54 гг. перемещение лептодоры в центральную часть водохранилища во второй половине лета. В первой половине лета (в мае, июне и начале июля) она предпочитает устьевые участки и эстуарии, лишь в небольшом количестве встречаясь за их пределами. В дальнейшем она заселяет в массе и открытое водохранилище, хотя в 1954 г. численность лептодоры в устьях рек (Согожи, Сити, Чеснавы, Волги) в течение всего лета продолжала оставаться более высокой и здесь отмечена максимальная численность, на отдельных станциях до 836 экз/м³ (рис. 2).

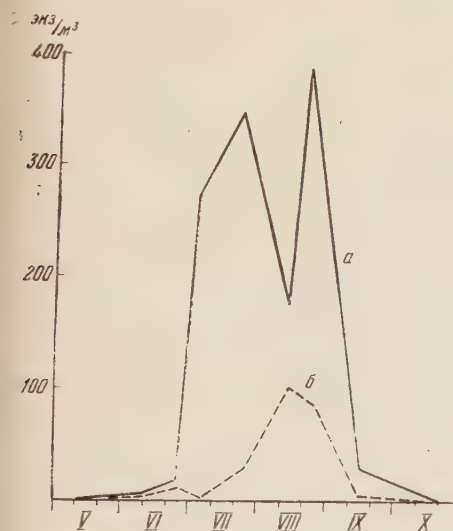


Рис. 2. Динамика численности *Leptodora kindtii* в эстуариях (а) и открытой части Рыбинского водохранилища (б) в 1954 г.

ле и августе перемещается в центральную часть водохранилища, где и остается до конца лета в значительно большем количестве, чем в эстуариях (рис. 3).

Численность битотрефес в водоеме в 3—4 раза меньше, чем численность лептодоры; она достигала наибольшей величины в 1953 г. в июле (средняя 21,4 экз/м³) на 1954 г. в августе (44,3 экз/м³). В сентябре битотрефес попадает единично, а в октябре и ноябре исчезает совершенно (рис. 4). Как и у лептодоры, максимальные численности и биомассы битотрефес в 1954 г. сдвинуты на один месяц позже — на август, причем численность битотрефес в 1954 г. в два раза выше, чем в 1953 г.

Таким образом, для сезонной динамики обоих рачков в Рыбинском водохранилище характерны одновершинные кривые численности с максимумом

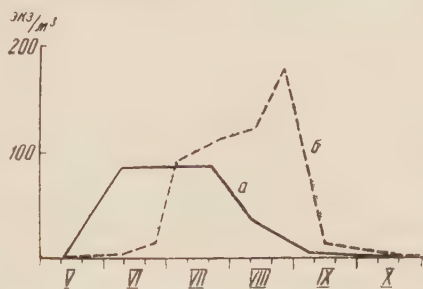


Рис. 1. Динамика численности *Leptodora kindtii* в Рыбинском водохранилище в 1953 (а) и 1954 (б) гг.

При сравнении динамики численности лептодоры в 1953 и 1954 гг. (рис. 1) бросается в глаза, что численность лептодоры в 1954 г. в период ее максимума была почти в полтора раза выше, чем в 1953 г., причем наивысший подъем ее численности приходился на конец августа, т. е. сдвинут на месяц позже чем в 1953 г., когда он приходился на конец июля.

Битотрефес появляется в водоеме почти одновременно с лептодорой в середине мая (впервые в пробах 12—16 мая), причем в мае, июне и начале июля, как и лептодора, концентрируется преимущественно в эстуариях и устьевых участках, затем в июле и августе перемещается в центральную часть водохранилища, где и остается до конца лета в значительно большем количестве, чем в эстуариях (рис. 3).

Численность битотрефес в водоеме в 3—4 раза меньше, чем численность лептодоры; она достигала наибольшей величины в 1953 г. в июле (средняя 21,4 экз/м³) на 1954 г. в августе (44,3 экз/м³). В сентябре битотрефес попадает единично, а в октябре и ноябре исчезает совершенно (рис. 4). Как и у лептодоры, максимальные численности и биомассы битотрефес в 1954 г. сдвинуты на один месяц позже — на август, причем численность битотрефес в 1954 г. в два раза выше, чем в 1953 г.

Таким образом, для сезонной динамики обоих рачков в Рыбинском водохранилище характерны одновершинные кривые численности с максимумом

в самое теплое время, подтверждающие, что лептодора и битотрефес — ясно выраженные теплолюбивые летние формы.

Нам представляется возможным объяснить концентрацию их в устьевых участках в начале лета зависимостью от температуры воды. По данным Т. Н. Курдиной, разница в температуре воды между устьевыми участками

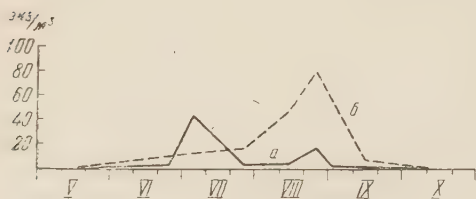


Рис. 3. Динамика численности *Bythotrephes* в эстуариях (а) и открытой части Рыбинского водохранилища (б) в 1954 г.

проиревания водоема, лептодора и битотрефес распространяются в центральной части водоема. Сдвиг максимума биомассы и численности лептодори и битотрефес в 1954 г. на август объясняется, повидимому, холоднотой и затяжной весной 1954 г., тормозившей массовое развитие этих теплолюбивых видов. В 1953 г. вскрытие льда началось в водохранилище 20 апреля, а в 1954 г. — только в начале мая, причем температура воды до 10 июня в 1954 г. оставалась более низкой, чем в 1953 г. (в первой декаде июня в 1953 г. — 15,9°, в 1954 г. — 13,8°).

Естественно, что и максимум развития лептодори и битотрефес в 1953 г. наступил в июле — раньше, чем в 1954 г., когда он приходился на август. Несмотря на то, что средняя температура июля в 1953 г. (19°) была ниже температуры июля 1954 г. (21°), а в августе, наоборот, в 1954 г. ниже, чем в 1953 г.

Таблица 1

Максимальная среднемесячная биомасса в г/м³

	1953 г.	1954 г.
Лептодори	0,03	0,04
Битотрефеса	0,02	0,05
Всего зоопланктона (по данным Е. Ф. Мануйловой)	0,63	0,91

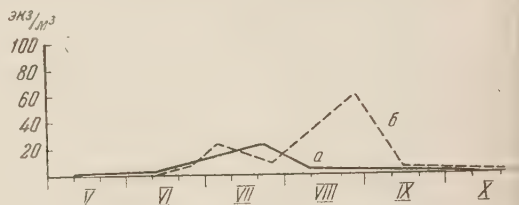


Рис. 4. Динамика численности *Bythotrephes* в Рыбинском водохранилище в 1953 (а) и 1954 гг. (б).

Лептодора и битотрефес, так же как и остальной зоопланктон (по данным Е. Ф. Мануйловой и А. В. Монакова), в маловодный 1954 г. дают почти вдвое большую численность, чем в многоводный 1953 г. То же относится к биомассе. Вообще же биомасса хищных клadoцер по сравнению с биомассой всего зоопланктона относительно очень мала (табл. 1).

4. Лептодора и битотрефес — моноциклические виды. Самцы в водоеме впервые появляются в августе, иногда в небольшом количестве в июле, причем постепенно численность самцов к осени растет и достигает максимума в сентябре. В октябре численность самцов падает, но процент их в популяции или не меняется (как у битотрефес в 1954 г.) или увеличивается и превышает процент самок (у лептодор), очевидно, за счет того, что самки отмирают в массе быстрее самцов (табл. 2).

Мы попытались в лабораторных условиях проследить за партеногенетическим размножением лептодори. Из литературы известно, что эти рачки плохо переносят искусственные условия и поэтому их жизненный цикл и

многие другие моменты биологии до сих пор остаются неясными. В наших опытах из 60 особей взрослых лептодор, способных к размножению, только 2 особи дали по одному приплоду, причем в первом случае с момента образования яиц в яичнике до выхода молоди из сумки прошло 7 дней, а во втором 9 дней. Количество яиц в сумке у самок лептодоры колеблется от одного до 25 шт. Часть яиц в процессе развития может рассосаться, так что нередко из сумки выходит молодь в меньшем количестве. Из 28 случаев выхода молоди из сумок в искусственных условиях ни одного рачка не удалось довести до созревания и размножения, несмотря на обильное питание и другие благоприятные условия, хотя некоторые жили более месяца (до 31—39 дней), достигая длины 7—7,5 мм.

Таблица 2

Соотношение полов у лептодоры в Рыбинском водохранилище (в %)

Пол	1952 г.			1953 г.			1954 г.			
	авг.	сент.	окт.	авг.	сент.	окт.	июль	авг.	сент.	окт.
♂	—	45	66	6	25	100	6	24	43	90
♀	100	55	34	94	75	2	94	79	57	10

5. Вследствие того, что лептодора и битотрефес высасывают свою добычу, по содержанию их кишечника почти невозможно установить количественный состав пищи. Из 50 вскрытых лептодор только у двух экземпляров в кишечнике были обнаружены кауда кладоцеры и остатки пигмента глаза. Наблюдая за живыми рачками, нам приходилось видеть питание их кладоцерами (главным образом дафниями) и копеподами. Важно отметить наблюдавшийся нами случай питания битотрефеса личинками рыб. Кроме того, оба рачка могут поедать особей того же вида. Только что родившаяся лептодора, имея размер 1,2—1,3 мм, уже с первых дней хищничает; весьма вероятно поэтому предположить, что хищные кладоцеры в выедании остального зоопланктона играют не меньшую роль, чем рыбы. Это обстоятельство может служить одной из причин наблюдающегося в Рыбинском водохранилище падения биомассы зоопланктона во второй половине лета (2). С другой стороны, хищные кладоцеры играют весьма значительную роль в питании молоди многих рыб и тем более взрослых планктоноядных (сетка, ряпушки, синца и др.). По данным Г. П. Романовой, в 1953 г. в питании молоди судака лептодора и битотрефес были в числе ведущих форм.

По данным Ю. Е. Лапина, распределение сетка в Рыбинском водохранилище в 1953 г. хорошо совпадало с распределением зоопланктона вообще и лептодоры и битотрефеса в частности, а именно: в начале лета он концентрировался в приустьевых участках, а затем перемещался в центральную часть водохранилища, следуя за местами наибольшего скопления этих рачков.

Таким образом, хищные кладоцеры являются дополнительным звеном в пищевых цепях пелагиали, усложняющим картину взаимоотношений между рыбами и планктоном. Широкое распространение и многочисленность этих форм в водохранилище, особенно летом, заставляет обратить особое внимание на изучение их биологии, что вследствие специфического способа питания и трудности их воспитания в лаборатории требует выработки особой методики экспериментальных исследований.

Научно-исследовательская биологическая
станция «Борок» им. Н. А. Морозова
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Lilljeborg, Cladocera Sueciae, 1900. ² Э. Д. Мордухай-Болтовская, ДАН, 94, № 2 (1954).

М. Н. СОКОЛОВА

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБОКОВОДНОГО БЕНТОСА. ВЛИЯНИЕ МАКРОРЕЛЬЕФА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗВЕСИ НА ПИЩЕВЫЕ ГРУППИРОВКИ ДОННЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

Питание глубоководных донных беспозвоночных до сих пор оставалось почти совершенно неизученным. Сборы глубоководной фауны, проведенные Институтом океанологии АН СССР на судне «Витязь» в северо-западной части Тихого океана, а также в глубоководных впадинах Берингова моря, позволили нам впервые провести исследование питания глубоководных донных беспозвоночных на большом материале.

Таблица 1

Зоны	Диапазоны глубины	Отнош. веса детритоядных к весу сестонофагов	Отнош. веса детритоядных к весу плотоядных	Отнош. веса плотоядных к весу сестонофагов
I	1	0,04	0,77	0,05
	2	2,7	38,6	0,07
	3	4,5	33,0	0,04
II	1	17,0	1,0	20,0
	2	12,8	5,6	4,0
III	1	45	116	0,38
	2	?	?	?
	3	91	147	0,80

Нами было обследовано содержимое пищеварительных трактов у 1923 экз. беспозвоночных 83 видов. В результате мы смогли дать картину питания, а следовательно, и распределения глубоководной донной фауны по пищевым группировкам — детритоядов, сестонофагов и плотоядных беспозвоночных — на глубинах от 1000 до 9700 м (2). При этом обнаружилось правильное чередование по вертикали зон, характеризующихся определенным количественным соотношением в бентосе представителей всех трех указанных выше пищевых группировок (рис. 1). Количественное соотношение

представителей этих пищевых группировок в каждой зоне иллюстрировалось нами при помощи трех индексов (см. табл. 1).

При расчете индексов суммировался вес всех без исключения представителей данной пищевой группировки в траловом улове каждой станции. В таблице приведены осредненные величины индексов, каждый из которых вычислен на основании данных нескольких (от 2 до 6) станций. Мы располагали количественными данными только для 20 из 56 глубоководных станций.

Мы отмечаем существование трех основных чередующихся зон с определенным количественным соотношением в бентосе представителей трех пищевых группировок.

Зона, характеризующаяся значительным развитием в бентосе сестоноядных беспозвоночных. Эта зона была встречена:

1. На глубинах около 1000 м, в верхней части материкового склона (в районе Курило-Камчатской и Алеутской впадин и Западной впадины Берингова моря). Ведущей группой среди сестоноядных беспозвоночных здесь являются Spongia, в основном Triaxonida (комплекс «Spongia»).

2. При переходе от океанического ложа к склону в глубоководные впадины (Курило-Камчатскую, Японскую, Алеутскую), на глубинах 5000—6000 м. Здесь сестоноядные беспозвоночные представлены преимущественно Coelenterata (Madreporaria, Gorgonaria) и Polychaeta (Sabellidae, Serpulidae). Например, комплексы «Porcellanasteridae», «Ophiuroidea — Sabellidae».

3. На глубинах 8600—9000 м в Курило-Камчатской впадине при переходе

от ее средних преобладающих глубин к максимальным. Сестоноядные беспозвоночные представлены здесь главным образом *Pogonophora* ⁽³⁾, и *Crinoidae* (комплекс «*Elpidiidae* — *Pogonophora*»).

II зона, с значительным развитием представителей всех трех основных пищевых группировок, при количественном преобладании детритоядов, тонко сортирующих детрит с поверхности дна, и детритоядов, безвыборочно заглатывающих грунт ⁽²⁾. Эта зона встречается в периферических частях впадин вдоль основания материкового склона и в нижних частях этого склона:

1. На глубинах 2000—3000 м в Беринговом море и на глубинах 3000—4000 м в Курило-Камчатской впадине (например, донный комплекс «*Molpadonia* — *Actiniaria*»).

2. На глубинах около 7000 м в Курило-Камчатской и Алеутской впадинах и на глубине около 6000 м в Японской впадине (например, донный комплекс «*Gephyrothuriidae* — *Isopoda* — *Ampharetidae*»).

III зона сильного развития грунтоедов, безвыборочно заглатывающих, или грубо сортирующих грунт (а иногда обоих вместе). Представители остальных пищевых группировок присутствуют в незначительном количестве, или вовсе отсутствуют. Рассматриваемая зона была встречена:

1. На океаническом плато в северо-западной части Тихого океана в небольшом отдалении от глубоководных впадин — Курило-Камчатской, Японской и Алеутской — на глубинах 5000—5500 м. Большую часть детритоядов здесь составляют безвыборочно заглатывающие грунт звезды сем. *Porcellanasteridae* (например, донный комплекс «*Elpidiidae* — *Porcellanasteridae*» или «*Spatangidae* — *Porcellanasteridae*»).

2. В удаленных от нижнего края материкового склона центральных частях впадин (на глубинах 3500—3700 м в Беринговом море и 8200—8600 в юго-западной половине Курило-Камчатской впадины). Например, комплексы «*Elpidiidae* — *Molpadonia*» в Беринговом море и «*Elpidiidae* — *Isopoda* — *Ampharetidae*» в Курило-Камчатской впадине). Среди детритоядов здесь, так же как и в следующем диапазоне глубин, преобладают голотурии отряда *Elasipoda*, грубо сортирующие грунт с поверхности дна.

3. На максимальных глубинах дна Курило-Камчатской впадины (9700 м) (донный комплекс «*Elpidiidae*»).

Чередование трех описанных выше, повторяющихся зон изображено в схеме на вертикальном разрезе морского дна. Создается впечатление, что правильное чередование зон пищевых группировок в глубоководном бентосе возникает в соответствии с повторяющейся сменой рельефа.

К сожалению, в настоящее время имеются лишь ограниченные и отрывочные данные об условиях среды вблизи дна на больших глубинах. В связи с этим наши дальнейшие соображения по поводу влияния условий среды на распределение пищевых группировок глубоководного бентоса являются в значительной мере гипотетическими. По нашему мнению, описанные особенности вертикального распределения пищевых группировок сестонофагов и детритоядов в сильной степени связаны с влиянием трофического фактора.

Большая часть глубоководных донных беспозвоночных принадлежит к сестонофагам и детритоядам, использующим в качестве пищи или взвешенный материал, или донный осадок с развивающейся в том и другом бактериальной флорой. Поэтому, при бедности органической взвеси на глубине ее перераспределение и локальные концентрации должны играть важную, быть может, даже определяющую роль в жизни глубоководного бентоса.

Последние геологические исследования показывают, что особенности распределения взвеси на больших глубинах непосредственно связаны со скоростью и направлением придонных течений. Эти течения, в свою очередь, тесно связаны с подводным рельефом: горизонтальная циркуляция резко возрастает на поднятиях и уступах рельефа.

Мы располагали данными по скорости осадконакопления и содержанию

органического углерода в донных осадках различных частей глубоководных впадин Берингова моря. Сопоставление этих данных со сменой выделенных нами зон пищевых группировок бентоса подтверждает наше предположение, что глубоководная донная фауна распределяется по пищевым группировкам в соответствии с распределением взвеси в придонных слоях воды.

I зона приурочена к участкам с повышенной по сравнению с соседними участками концентрацией взвешенного материала в придонных слоях воды. Данные А. П. Лисицына для Берингова моря констатируют максималь-

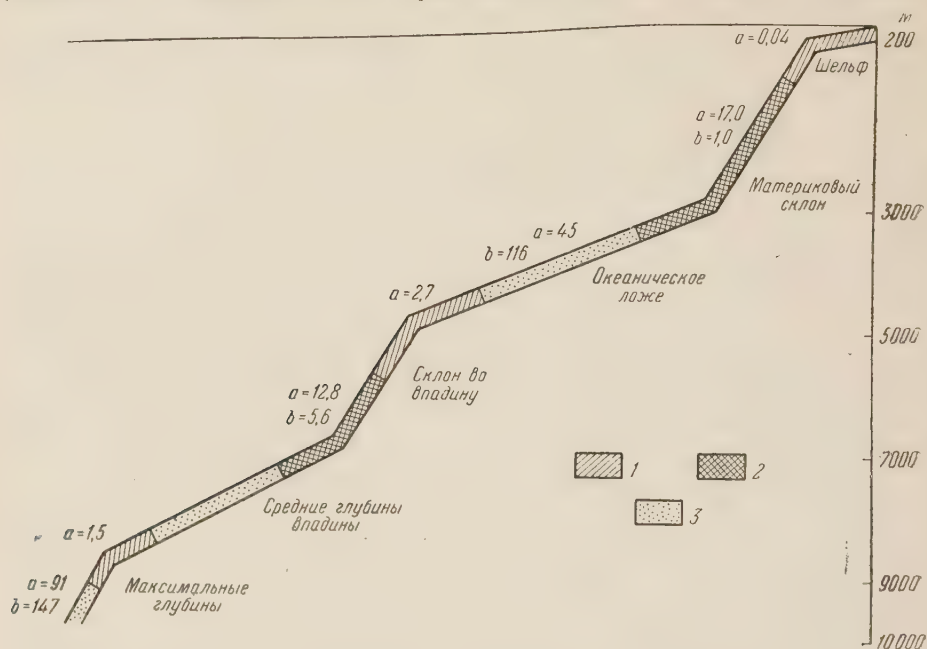


Рис. 1. Связь пищевых группировок бентоса с рельефом ложа океана. 1 — зона сестонофагов, 2 — зона значительного развития всех трех пищевых группировок, 3 — зона развития детритоядов, грубо сортирующих или безвыборочно заглатывающих грунт. a — отношение веса детритоядов к весу сестонофагов, b — отношение веса детритоядов к весу плотоядных

ные концентрации взвеси в придонных слоях воды ($12—17 \text{ г/м}^3$) возле нижнего края шельфовой зоны (на глубине около 200 м). Следовательно, в рассматриваемом нами диапазоне глубин наибольшие мутности в придонных слоях воды можно ожидать на глубинах, наименее удаленных от нижнего края шельфа, т. е. близ 1000 м, где наблюдается зона сильного развития сестонофагов в донной фауне.

II зона соответствует зоне максимальной скорости осадконакопления (100—150 см в 1000 лет) и максимальной концентрации органического углерода в донных осадках (1,5—2%). Рассматриваемая зона отмечается в периферических частях обеих впадин Берингова моря, у основания материкового склона и в его нижней части, на глубинах 2000—3000 м.

III зона соответствует зоне уменьшения скорости осадконакопления (до 30—40 см или даже 8—9 см в 1000 лет) и понижения концентрации органического углерода в донных осадках (до 1,0%). Указанное обеднение отмечается с удалением от нижнего края материкового склона к центральным частям впадин Берингова моря на глубинах 3500—3800 м.

Таким образом, в общей схеме (см. рис. 1) по мере возрастания глубины I зона сестонофагов, развивающаяся при повышенной концентрации взвеси в придонных слоях воды, сменяется II зоной всех трех пищевых группировок, развивающейся при условиях повышенной скорости осадконакопления и повышенной концентрации органического углерода в донных

осадках. В свою очередь, II зона сменяется с глубиной III зоной детритоядов, грубо сортирующих, и детритоядов, безвыборочно заглатывающих грунт. III зона развивается при условиях пониженной скорости осадконакопления, пониженной концентрации органического углерода в донных осадках и пониженной концентрации взвеси в придонных слоях воды.

Сходство в чередовании зон пищевых группировок в бентосе Берингова моря на глубинах от 1000 до 4000 м и в бентосе северо-западной части Тихого океана на тех же глубинах (склон в Курило-Камчатскую и Алеутскую впадины) заставляет предполагать для всех указанных мест сходную смену гидродинамической обстановки в придонных слоях воды. Повторение рассматриваемой смены зон пищевых группировок на глубинах от 5000 до 9000 м в северо-западной части Тихого океана (Курило-Камчатская, Алеутская и Японская впадины) позволяет предполагать там известное повторение той же смены условий, что и при переходе от 1000 до 4000 м.

По нашему мнению, трофический фактор может оказывать некоторое влияние на вертикальное распределение систематических групп глубоководного бентоса. Так например, по нашим данным, на глубинах около 1000, 5000—6000 и 9000 м (3 ступени развития зоны сестонофагов) в бентосе возрастают встречаемость и количественное обилие представителей систематических групп сестоноядных беспозвоночных (Spongia, Crinoidea, Coelenterata, некоторые Polychaeta и др.). На глубинах близ 3000, 7000—8000 и 9700 м наблюдается в общем обратная картина. Соответственные изменения прослеживаются в отдельных систематических группах сестонофагов. Примером могут служить Crinoidea (см. табл. 2).

По полученным нами данным, резкие изменения значимости всех слагающих систематических групп в пищевых группировках глубоководного бентоса происходят на глубинах около 3000, 5000 и 8000 м. По Н. Г. Виноградовой¹⁾, в бентосе почти на тех же глубинах (близ 3000, 4500 и 6000—7000 м) лежат зоны наиболее резкой смены фауны, приуроченные к местам наибольшей изогнутости гипсографической кривой земной коры. Это заставляет Н. Г. Виноградову высказывать предположение, что на глубинах 3000, 4500 и 6000—7000 м существуют какие-то изменения факторов внешней среды, связанные с изменениями общей конфигурации морского дна. Как мы видели, таким фактором, может быть характер распределения взвеси в придонных слоях. Зоны наибольшей выпуклости гипсографической кривой совпадают с зонами повышения концентрации взвеси в придонных слоях воды и развития на дне сестоноядных беспозвоночных. Зона наибольшей вогнутости совпадает с зоной максимального осадконакопления, максимальной концентрации органического углерода в донных осадках и, соответственно, значительного развития на дне всех трех пищевых группировок.

Таким образом, макрорельеф может влиять на состав бентосного населения через гидродинамическую обстановку и, следовательно, через особенности распределения взвеси в придонных слоях воды. Связь крупных фаунистических смен с макрорельефом заставляет подозревать участие в указанных фаунистических сменах трофического фактора.

Поступило
14 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Г. Виноградова, Географическое распространение глубоководной донной фауны, Диссертация, 1955. ² М. Н. Соколова, Питание и пищевые группировки глубоководного бентоса дальневосточных морей, Диссертация, 1954. ³ А. В. Иванов, ДАН, 100, № 2 (1955).

Ю. М. СТАРКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ИНАКТИВАЦИИ АНТИБИОТИКОВ-ХИНОНОВ ДРОЖЖАМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 27 I 1956)

Многочисленную группу антибиотиков растительного и микробного происхождения представляют различные хиноны. Поэтому естественно, что вопросу о механизме их действия на бактериальную клетку посвящено значительное число работ. Антибиотики-хиноны обладают выраженным бактериостатическим действием: прибавление их в среду приводит к сильному удлинению латентного периода, после которого развитие бактерий продолжается, и через некоторый промежуток времени культура достигает размеров стационарной популяции.

Исследования, проведенные на золотистом стафилококке, привели Абрагама к выводу, что наблюдаемое изменение кривой роста связано с приобретением бактериальными клетками резистентности и что их развитие, после длительного латентного периода, происходит по какому-то новому пути⁽¹⁾. Установлено также, что прибавление цистеина к среде значительно снижает силу антибактериального действия хинонов. Это наблюдение послужило поводом для объяснения бактериостатического действия хинонов реакцией их с сульфгидрильными группами ферментов⁽²⁻⁶⁾. Однако такое допущение исключало наличие антибактериальных свойств у некоторых хинонов с которыми реакция подобного рода протекать не может, как, например спинулозин, фтиокол и другие хиноны, у которых замещены все водородные атомы в хиноидном кольце.

Для разрешения этого вопроса мы решили провести дополнительные исследования, результаты которых излагаются ниже.

В качестве антибактериального хинона мы применяли 2-метил-1,4-нафтохинон (метинон) и изучали его действие на винные дрожжи *Saccharomyces ellipsoideus* расы Кахури-2.

Как показали наблюдения, развитие этой культуры на виноградном сусле задерживается на 3—4 суток при воздействии метиноном в концентрации 1 : 80 000. Пересев размножившейся популяции на среду с более высокой концентрацией метинона (1 : 60 000) не приводил к заметному развитию даже через 10 суток выдержки в термостате при 26°.

Многokrатно воспитывая дрожжи на средах с метиноном в концентрации 1 : 80 000, мы наблюдали, что начало развития культуры происходит не вполне обычно: развивается 1—2 колонии в виде комочков, плотно прилипающих к стенке пробирки, и они быстро переходят к брожению еще задолго до использования всего кислорода среды. После 8 последовательных пересевов на среды с тем же содержанием метинона полученная культура оказалась практически одинаково чувствительной к концентрации 1 : 60 000, как и исходная (не соприкасавшаяся с метиноном). Это наблюдение показывает, что привыкание микроорганизмов к бактериостатическим хинонам происходит с большим трудом и появление сложного характера кривых роста не может быть объяснено развитием образующегося резистентного штамма.

После того как среда с суббактериостатической концентрацией метинона, на которой произошло развитие дрожжей, была отфильтрована через фильтр Зейтца и засеяна исходным чувствительным штаммом дрожжей, развитие его уже не задерживалось и происходило почти так же, как и на полноцен-

ной среде. Это привело нас к выводу, что дрожжи в процессе своей жизнедеятельности превращают метинон в какое-то неактивное соединение.

Нам казалось, что вопрос о превращениях и величине адсорбции метинона бродящими дрожжами целесообразно решать путем определения содержания неизменной формы хинона в среде с большим числом клеток. Задача осложнялась тем, что существующие методы количественного определения метинона (⁷⁻¹⁰) не могут быть применены для кислых сред, какой является виноградное сусло, почему нам потребовалось разработать видоизмененный метод.

Определение производилось следующим образом: 10 мл среды, отделенной от дрожжевых клеток центрифугированием, извлекалось в делительной воронке 5 мл петролейного эфира. Быстрое расслоение жидкостей достигалось центрифугированием в течение 5 мин. в закрытой пробирке. К 2 мл эфирной вытяжки прибавлялся 1% раствор малонового эфира (2 л) и 10 капель спиртовой щелочи. Развивающаяся фиолетовая окраска служила показателем содержания метинона в исходном растворе. Определение интенсивности окраски производилось на фотометре Пульфриха со светофильтром S-53 (максимум пропускания 5290 Å) через 10 минут после прибавления щелочи. Метод давал воспроизводимые результаты в пределах концентраций от 10 до 60 мг/л при ошибке определения 0,5—1,0 мг/л.

В качестве опытных культур были взяты дрожжи *Saccharomyces ellipsoideus* Кахури-2 и *Pichia*. Как показали определения, адсорбция для избранных форм дрожжей составляет соответственно 0,008 и 0,038%, считая на вес свежееотпрессованных дрожжевых клеток с влажностью около 75%.

Таблица 2

Прибавленное вещество	Концентрация в м-экв./л	Содержание альдегида в м-экв./л	Прибавка по сравнению с контролем
Без добавок	—	1,23	—
Метинон	1,0	2,06	0,83
Метиленовая синяя	1,0	2,07	0,84
Аскорбиновая кислота	1,0	0,93	-0,30

ного дыхания. Нам казалось наиболее вероятным, что происходит восстановительное превращение 2-метил-1,4-нафтохинона в соответствующий гидрохинон, не обладающий антибактериальным действием. Такое превращение должно происходить под действием наиболее активных дегидраз дрожжевой клетки — триозофосфатдегидразы и алкогольдегидразы, обладающих общей простетической группой. Перенос водорода с восстановленной формы кофермента на хинон должен привести к накоплению невосстановленного естественного акцептора водорода (ацетальдегида) в эквивалентных количествах. Это предположение мы проверили, сбравивая глюкозу на фосфатном буфере рН 6,2 в присутствии окислителей и определяя количество образующегося ацетальдегида в среде. Содержание ацетальдегида определялось по методу Агабальянца (¹¹) (см. табл. 2).

Прирост содержания ацетальдегида на среде с метиноном (как и метиле-

Таблица 1

Время от начала опыта (в час.)	Содержание метинона в среде (в мг/л)		
	контроль	<i>S. ellips.</i> Кахури-2	<i>Pichia</i>
1	18,8	18,0	15,0
15	18,1	17,0	15,0
24	18,5	16,5	13,2
36	18,8	13,0	12,2
60	18,8	11,7	10,7
108	18,8	10,2	9,0

новой синей) достаточно близко соответствует его эквиваленту, т. е. на моль присутствующего окислителя образуется моль ацетальдегида.

Окончательное подтверждение восстановительного характера инактивации 2-метил-1,4-нафтохинона было нами получено при изучении энергии

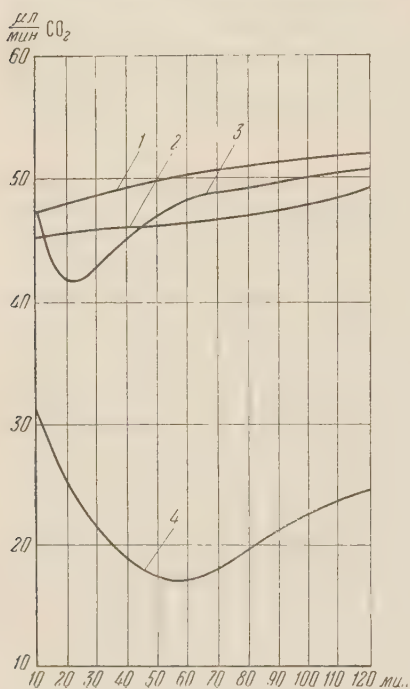


Рис. 1. Брожение дрожжей на среде с 2-метил-1,4-нафтохиноном в условиях аэробноза и анаэробноза. 1 — анаэробный контроль, 2 — аэробный контроль, 3 — анаэробный опыт, 4 — аэробный опыт

брожения дрожжей в присутствии метинона. Приводимые ниже данные получены путем измерения выделяющейся углекислоты манометрическим методом в респирометрах Варбурга. В качестве среды применялся фосфатный буфер с pH 5,3, 4% глюкозы и 4% дрожжей (двухсуточная культура с твердого сусло-агара). Температура в ванне была 25°, число качаний 140 в минуту. В боковую ампулку наливался раствор глюкозы с метином такой концентрации, чтобы при выливании в главное пространство получилась концентрация 1 мМ/л. Для обеспечения легкого восстановления метинона дрожжами из части сосудов воздух удалялся пропусканием в течение 20 мин. углекислоты, тщательно очищенной от следов кислорода. Из другой группы воздух не удалялся и, следовательно, брожение происходило в условиях аэробноза. Результаты опытов изображены графически на рис. 1.

Как видно из хода кривых на рис. 1. в условиях анаэробноза метинон только в первые минуты подавляет анаэробную фазу дыхания дрожжей, однако уже через 30 мин. интенсивность выделения углекислоты достигает контроля. К этому времени весь присутствовавший в среде метинон оказывается восстановленным

в неактивный гидрохинон. В присутствии кислорода восстановление хинона затруднено, и снижение бродильной активности клетки носит длительный характер, хотя в дальнейшем, по мере уменьшения парциального давления кислорода, интенсивность процесса брожения несколько возрастает. Нам кажется вполне вероятным, что снижение антибактериальной активности хинонов цистеином и глутатионом^(6,7) также связано с восстановлением их в соответствующие гидрохиноны. Рассматривая с этой точки зрения описанное в литературе⁽¹²⁾ отсутствие тормозящего действия дифосфорного эфира 2-метил-1,4-нафтогидрохинона на процессы брожения и дыхания, мы считаем, что объяснение, даваемое авторами, не соответствует действительности. При омылении эфира образуется неактивный гидрохинон, который, естественно, не подавляет процессов дыхания в дрожжевой клетке.

Поступило
11 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Абрагам, Антибиотики, ИЛ, 1950. ² E. Del-Pianto, G. B. Marini-Bettolo, Att. Acad. nation. dei Lincei, **1**, 783 (1946). ³ W. B. Gieger, Arch. Biochem., **11**, 23 (1946). ⁴ J. E. Page, J. G. Waller, Nature, **157**, 838 (1946). ⁵ Китамикадо, Мори, РЖХим, Бх, № 8, реф. 5441 (1956). ⁶ Китамикадо, Мори, РЖХим, Бх, № 8, реф. 5441 (1956). ⁷ Л. М. Кульберг, З. В. Иванова, Биохимия, **10**, 483 (1945). ⁸ Э. Э. Мартинсон, Г. И. Меерович, Биохимия, **10**, 258 (1945). ⁹ П. Дьердь, С. Х. Рубин, Биохимия и физиология витаминов, ИЛ, 1951. ¹⁰ N. R. Trenner, F. A. Vacher, J. Biol. Chem., **137**, 745 (1941). ¹¹ А. М. Фролов-Багреев, Г. Г. Агабальянц, Химия вина, М., 1951. ¹² C. F. Hinz, J. O. Harris, Arch. Biochem. Biophys., **48**, 261 (1954).

Г. И. РОДИОНЕНКО

ПЫЛЬЦА ИРИСА И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЕЕ ЭВОЛЮЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 21 V 1956)

В последнее время сложилась целая наука о пыльце — палинология, основные положения которой зиждятся на признании консервативности признаков, свойственных строению пыльцевых зерен.

Говоря о консервативности пыльцы, нельзя забывать, что строение пыльцевых зерен должно отвечать внешним условиям. В этом отношении пыльца в процессе приспособительной эволюции подчас бывает подвержена даже большим изменениям, чем другие органы растения. С подобным явлением мне и пришлось столкнуться при монографическом исследовании видов рода *Iris*. В настоящей заметке я остановлюсь только на основных моментах законченного исследования*.

Форма, размер и характер строения проростковой борозды фиксировались у зерен, заключенных в канадский балзам. Особенности строения эскины изучались у пыльцы, обработанной по методу Смоляниновой и Голубковой^(*); чтобы получить дополнительные сведения о структурных особенностях эскины, пыльца 11 видов по нашей просьбе была обработана А. В. Лобановой по методу Эрдтмана⁽⁴⁾. У многих видов ириса параллельно морфологии изучалось поведение пыльцевых зерен *in vitro*. Прорастивание пыльцы велось во взвешенной капле водного раствора сахарозы 1; 5; 10; 20% концентрации, а также на поверхности рылец, взятых с живого цветка, или на студенистой поверхности водного раствора агар, подслащенного сахарозой (1% агара при 1 и 10% сахарозы; 2,5% агара при 2,5; 10 и 15% сахарозы).

Исследованию подверглась пыльца 109 видов, представляющих все 12 секций рода.

Величина пыльцевых зерен в роде *Iris* варьирует в пределах от 45 до 140 (150) μ . Наиболее мелкими зернами обладают *Iris graminea* L., *I. humilis* M. B., *I. ruthenica* Ker-Gawl. и некоторые другие виды секции *Apogon* Benth., наиболее крупными — сортовые формы *I. hybrida* hort. (*Iris germanica* s. l.) и вид секции *Evansia* Benth., особенно *I. tectorum* Maxim.

В пределах рода обнаружены пыльцевые зерна четырех типов: а) в очертании широко- или узко-эллиптические, к концам более или менее суженные, иногда оттянуто заостренные, с широкой проростковой бороздой на дистальной стороне зерна; б) сходного очертания, но с длинной бороздой, заходящей за концы и смыкающейся на проксимальной стороне зерна, делящей зерно в меридиональной плоскости на две половинки (рис. 1, 2); в) в очертании округлые или слегка удлиненные, безбороздные (рис. 1, 4, 6, 7); г) сходного с предыдущим типом очертания, но с эскиной, расчлененной на отдельные, в той или иной степени обособленные «щитки» (рис. 1, 8, 9). Последний тип зерна с полным правом может быть назван ложномногобороздным, так как «борозды» у него если и связаны в известной мере с изменением объема зерна (гармомегатная функция), то совершенно лишены основной функции

* Весь собранный материал о пыльце будет опубликован в подготовляемой к печати монографии.

проростковой борозды, так как не служат местом выхода пыльцевой трубки, которая, как показали наблюдения на живом объекте, способна возникать в любой точке поверхности зерна.

Еще в большей степени, чем форма, размер и характер проростковой борозды, варьирует у зерен строение экзины (см. рис. 1).

Живые пыльцевые зерна исключительно чутко реагируют на влажность. Так, пыльца *Iris lasica* Abl. при температуре 18—20° прекрасно прорастает на поверхности сухого предметного стекла в том случае, если последнее помещено в чашку Петри, дно которой покрыто слегка увлажненной фильтровальной бумагой. При обильном увлажнении бумаги зерна покрываются пленкой влаги, вызывающей прекращение у них жизнедеятельности. Огромная адсорбционная способность зерен при слабой прочности наружной оболочки отрицательно сказывается на проращивании пыльцы в жидких средах.

Трижды повторенные опыты проращивания пыльцы 23 видов ириса в водных растворах сахарозы упомянутой выше концентрации не увенчались успехом. Для большинства видов ириса наиболее надежной средой для проращивания пыльцы оказался 2—2,5%-водный раствор агара, содержащий 10—15% сахарозы.

Опыты на продолжительность жизнеспособности пыльцы показали, что у абсолютного большинства видов пыльца ириса, заключенная в пергаментные пакеты и оставленная в условиях жилой комнаты, вполне надежно сохраняла свою жизнеспособность в течение 6—7, а у отдельных видов 10 суток (*Iris Kaempferi* Sieb.). В эксикаторах, заправленных прокаленным хлористым кальцием, при температуре 16—18° активная жизнеспособность у пыльцы сохранялась до 25—30, а у отдельных видов до 50—60 суток (*I. ruthe-nica* Ker-Gawl.).

Из других особенностей пыльцы ириса следует отметить наличие у сферидальных, безбороздных или ложнобороздных зерен повышенной способности к набуханию. Кроме того, у пыльцевых зерен этого типа функция проростковой борозды выполняется всей поверхностью микроспоры.

Результаты изучения пыльцы при сопоставлении с исследованиями других органов ириса дают основания для следующих выводов:

1. Род *Iris* не следует считать в числе родов сем. Касатиковых, обладающих пыльцой примитивного строения, как это сделано Л. А. Куприяновой (1).

2. Морфобиологическая неоднородность пыльцы ириса говорит не только о генетической неоднородности рода, но и о наличии редкой эволюционной подвижности самой пыльцы и, в первую очередь, ее экзины, которая у отдельных видов претерпела большие изменения в своем строении, чем остальные генеративные и вегетативные органы растений. В качестве примера можно указать на *Iris pumila* L. и *I. furcata* M. B., а также *I. Hoogiana* Dykes и *I. Korolkowi* Rgl. Каждая из этих пар состоит из близко родственных видов, почти не отличимых по листьям, корням, корневищам, плодам и семенам, и тем не менее пыльца *Iris pumila* (рис. 1, 5) с ее бородавчатой экзиной резко отлична от пыльцевых зерен *I. furcata*, которые относятся к пыльцевым зернам типа *I. germanica* (рис. 1, 3).

Пыльцевые зерна у видов второй пары характеризуются наличием еще больших отличий, а именно, пыльце *I. Hoogiana* свойственна форма зерна и строение экзины пыльцы *I. germanica* (рис. 1, 3), в то время как пыльца *I. Korolkowi* имеет совсем иную форму и строение экзины (рис. 1, 6).

3. В пестрой картине особенностей, свойственных пыльце ириса, с достаточной четкостью прослеживается основной путь эволюционных изменений, пройденных пыльцевым зерном. Этот путь был связан с усиленной, если можно так сказать, энтомофилизацией растения. Применительно к пыльце он выразился в тенденции, направленной к утончению основания экзины за счет увеличения элементов ее скульптуры. Этот путь изменений привел к возникновению зерен, наделенных бородавчатой, шиповатой и в той или иной степени фрагментированной экзиной. Дальнейшее

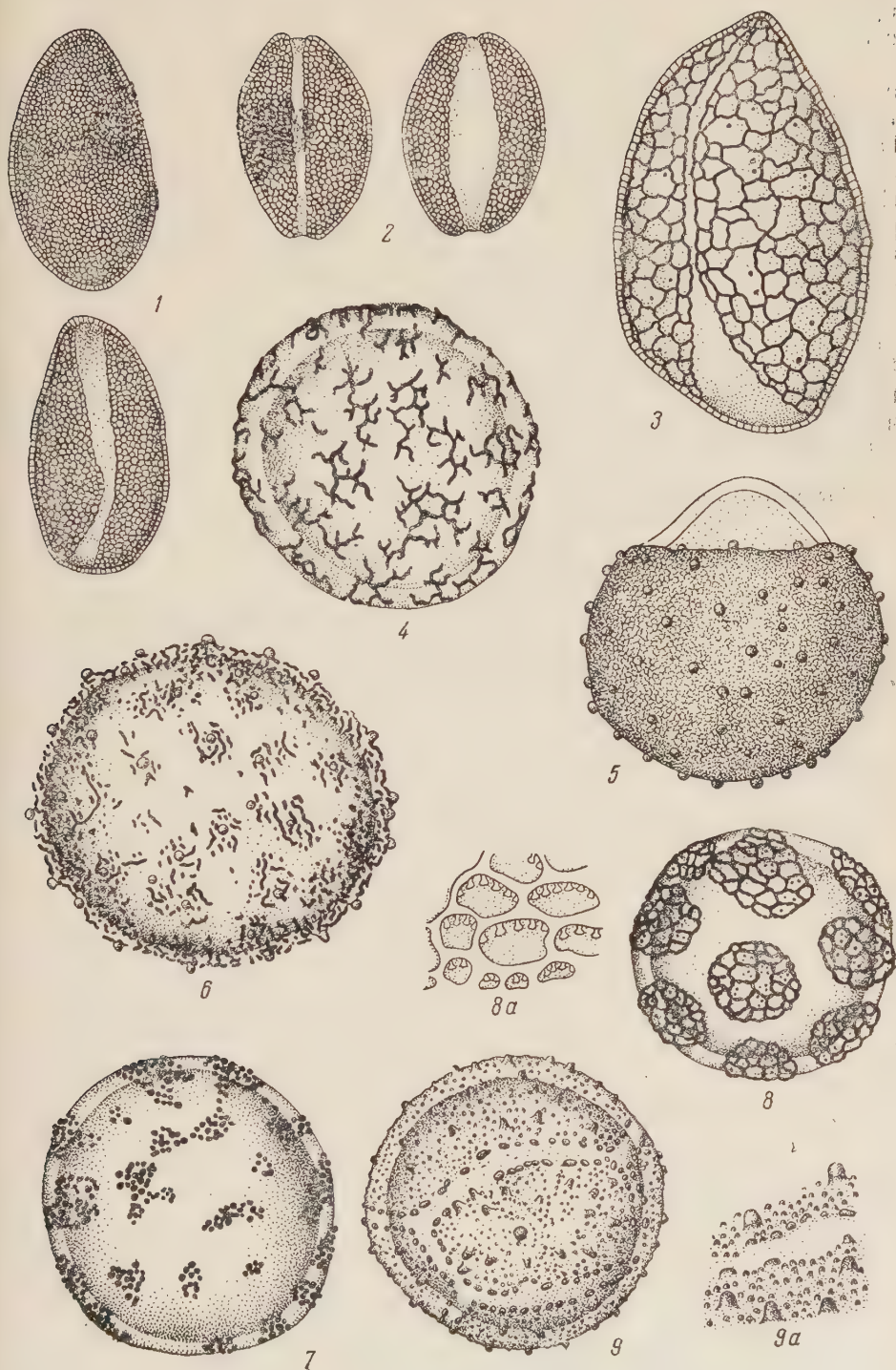


Рис. 1. Пыльцевые зерна: 1 — *Iris graminea* L. с проксимальной (слева) и дистальной стороны; 2 — *I. ventricosa* Pall. с проксимальной (слева) и дистальной стороны; 3 — *I. germanica* L.; 4 — *I. Kolpakowskiana* Rgl.; 5 — *I. pumila* L.; 6 — *I. Korolkowi* Rgl.; 7 — *I. kumaonensis* Wallisch; 8 — *I. vicaria* Vved.; 8a — деталь скульптуры; 9 — *I. alata* Poiret; 9a — деталь скульптуры

усиление процесса редукции экзины привело к утолщению и увеличению прочности интины и к возникновению сфероидальных, безбороздных зерен в крайних своих вариантах почти лишенных экзины (рис. 1, 4, 6, 7).

Как ни странно, наибольшая редукция экзины у пыльцевых зерен ириса связана с наибольшей аридностью условий обитания. В пользу такой связи явлений говорят примеры с пылью *Iris pumila* L., *I. Korolkowi* Rgl., *I. Ewbankiana* Foster и отчасти *I. Kolpakowskiana* Rgl., обитающих в наиболее засушливых условиях ареалов соответствующих секций. Не менее показательным примером является и строение пыльцы с экзиной расчлененной на отдельные щитки, свойственной видам крупной и монокотной секции Уипо, также приуроченной в основной своей массе видов к засушливым условиям Евразийского континента.

Отмеченной особенностью пыльцы обладают далеко не все виды ириса произрастающие ныне в засушливых районах, а только виды эфемероидные по своей природе и филогенетически наиболее молодые. Вследствие раннего периода цветения весной созревание пыльцы и выполнение ею своей функции происходит у этих видов в период, когда в почве и воздухе этих районов имеется еще вполне достаточное количество влаги.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Куприянова, Тр. Бот. инст. им. В. Л. Комарова АН СССР, сер. 1, в. 7 (1948). ² Б. М. Козо-Полянский, Усп. совр. биол., 19, в. 2 (1945). ³ Л. А. Смолянинова, В. Ф. Голубкова, ДАН, 75, № 1 (1950). ⁴ G. Erdtmann, An Introduction to Pollen Analyses, Waltham, USA, 1943.

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ и М. А. КУБЛИЦКАЯ

МИКРОБНЫЕ ТОКСИНЫ И АНТИТОКСИНЫ В ОБРАЗОВАНИИ ХЛОРОЗА У ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

Заболевание виноградной лозы, известное под названием «хлороз» или «бледная немочь» и «желтуха», широко распространено и давно было известно. Эта болезнь приносит заметный ущерб виноградным хозяйствам, она понижает рост растения и урожай винограда. Болезнь проявляется в пожелтении и небольшой курчавости листьев с последующим посветлением и даже побелением их, побеги тонкие с укороченными междоузлиями и с большим количеством коротких пасынков. Больные кусты либо совсем не плодоносят, либо образуют малое количество гроздей с мелкими ягодами, имеющими часто размеры не более горошины.

Причины хлороза до сих пор не установлены. Имеются различные предположения, в основном они сводятся к представлению о нарушении физиологии питания растения как результате неблагоприятных почвенно-климатических воздействий. Одни исследователи объясняют хлороз недостатком или избытком в почве тех или других элементов питания, другие приписывают его состоянию влажности почвы (переувлажнению или, наоборот, высыханию). Согласно этим взглядам, проводятся и соответствующие мероприятия: в почву вносят предполагаемые недостающие элементы питания (макро- и микроэлементы), удобряют ее препаратами железа, меди, кальцием и другими веществами; улучшают водный режим и т. д. Однако все эти мероприятия не дают надлежащего эффекта.

По нашему мнению, явление хлороза виноградной лозы вызывается различными причинами. Одной из них является микрофлора ризосферы, те виды микробов-ингибиторов, которые обитают на корнях, проникают в корни и образуют там токсины (1).

Изучая явления хлороза виноградной лозы в Средней Азии, мы установили, что он тесно связан с развитием в корневой ткани ее грибов из рода *Fusarium*. Эти грибы обнаруживаются почти всегда на поверхности корней, причем у здоровых растений они сосредоточены в корковой части корня, а у хлорозированных мицелий проникают во внутреннюю часть его. Наиболее часто встречаются *Fusarium culmorum*, *F. solani*, *F. equiseti* и *F. scirpi*. Из этих 4 видов первый организм проникает более глубоко и развивается более интенсивно в корневой ткани. Он — единственный из всех найденных — поднимается от корней до головки куста и пронизывает ткани штамба.

Названные грибы, как и многие другие из рода *Fusarium*, оказались очень токсичными по отношению к виноградной лозе. Если в культуральную жидкость их погрузить черенок срезанного куста, то довольно быстро листья увядают и отмирают. На чубуках с непроросшими почками последние не развиваются или развитие их замедляется, протекает ненормально, образовавшиеся побеги засыхают. При проращивании черенков в растворе с токсинами замедляется образование корней. Нередко они совсем отсутствуют. Чем больше токсина в культуральной жидкости, тем явление отравления чубуков выражено сильнее.

Малые концентрации токсинов при длительном воздействии вызывают явления хорошо выраженного хлороза. Образование его отмечалось у сеянцев винограда, выросших как в стерильных, так и в нестерильных условиях. Хлороз появляется сначала на семядолях, затем на настоящих листьях. Дальнейшее воздействие токсических веществ ведет к увяданию и отмиранию сеянцев. Хлороз у виноградной лозы получается и при искусственном заражении ее культурой гриба. Заражение производилось в надрез коры двухлетних саженцев, только что пересаженных в грунт на постоянное место. Опыты проводились на двух сортах винограда — Мускат и Саперави. У мускатного сорта хлороз на листьях появлялся в 100% случаев. У всех растений отмечалось полное или частичное поражение. У сорта Саперави положительный эффект наблюдался только в 16% случаев. Зараженные побеги к концу вегетационного периода заметно отличались от контрольных здоровых растений. Междоузлия у них были укорочены, отмечалось обилие пасынков. Зиму переносили хуже. Опыты эти повторялись в течение 3 лет (1950—1952 гг.), причем в разные годы степень пораженности и проявления хлороза была различна в зависимости от климатических особенностей года. Наиболее сильное поражение и хлорозирование отмечалось в 1950 г., слабее в 1951 г.

Как правило, ослабленные внешними воздействиями кусты винограда поражаются сильнее и в большем числе, а хлороз у них выражен резче, чем у здоровых кустов. По сорту Мускат при искусственном заражении заболело хлорозом 100% ослабленных кустов и 58% здоровых. Сорт Саперави, повидимому, более устойчив к токсинам грибов *Fusarium*.

Приведенные данные показывают, что при определенных условиях грибы из рода *Fusarium* своими токсинами вызывают токсикоз виноградной лозы с явлением типичного хлороза.

В борьбе с грибными поражениями неплохие результаты, как известно, получаются при применении микробов-антагонистов и продуктов их метаболизма — антибиотиков^(3,4).

Ранее одним из нас было показано, что можно подобрать антагонистов, антибиотические вещества которых не только подавляют возбудителя заболевания, но и нейтрализуют его токсины. Такое антитоксическое действие получалось в наших опытах при лечении отравленных кустов березы. Возбудителем токсикоза был гриб *Botrytis cinerea*⁽²⁾.

Этот же способ мы испытали при лечении экспериментального хлороза виноградной лозы. Среди актиномицетов были подобраны такие антагонисты, которые активно подавляли названные грибы, вызывающие хлороз, нейтрализовали их токсины и в то же время не повреждали самих растений. Из 356 выделенных и испытанных культур только немногие штаммы актиномицетов обладали такими свойствами. Восемь штаммов испытывались в борьбе с токсикозом виноградных кустов. Эти штаммы были отнесены к следующим видам: штаммы 2 м, 9 м, 21 — к *Act. griseus*, штаммы 1620 м, 21 м и 76/о — к *Act. globisporus*; штамм 21а — к *Act. marginatus*; штамм 1297 — к *Act. sp.* Из этих культур приготавливались нативные антибиотики (культуральная жидкость) с определенной активностью и ими обрабатывали зараженные и отравленные грибами чубуки виноградной лозы. Хорошие результаты были получены в опытах с саженцами прижившихся чубуков. Все шесть испытанных актиномицетов заметно усиливали рост побегов и корней у саженцев сорта Мускат (табл. 1).

Аналогичные данные были получены с саженцами сорта Мсхали в условиях полевого опыта. Корни растений заражались грибами *F. scirpi* и *F. lactis* и затем подвергались обработке актиномицетами-антагонистами, штаммы №№ 16, 21 и 1297. Нелеченые растения были почти все поражены, развивались слабо, побеги короткие, маломощные, отчетливо был выражен хлороз. Обработанные экземпляры выглядели значительно мощнее, имели больше листьев и корней, хлороз либо совсем не проявлялся, либо он был выражен слабее, в зависимости от штамма актиномицета и длительности обработки.

Таблица 1

Влияние актиномицетов на проявление токсикоза у саженцев
виноградной лозы

Опыт	Длина побегов в см	Число листьев	Корни		Вес в 1 г	
			число	длина главн. корня в см	корней	побегов
Контроль (раств. Ча- пека)	55,5	51	123	33	11	—
<i>Fus. culmorum</i>	40,9	40	47	30	10,1	—
То же + Act. 2 м	76,4	132	104	50	43	140
„ + Act. 20 м	144	188	103	61	72	197
„ + Act. 21	98,2	111	93	51	41	77

При определенных количественных соотношениях токсина и антибиотических веществ токсикоз у растений совсем не проявляется.

Другими словами, токсины, образуемые грибами *Fusarium*, инактивируются целиком продуктами метаболизма актиномицетов-антагонистов, причем не все антагонисты инактивируют токсины, а только специально подобранные.

Приведенные данные показывают, что наблюдаемое у виноградной лозы явление хлороза может вызываться грибами из рода *Fusarium*, паразитирующими на корнях или внутри корней. Образованные грибами токсины вызывают отравление тканей и нарушают обмен веществ их. Эти токсины инактивируются метаболитами соответствующих антагонистов. Если эти антагонисты обильно развиваются в ризосфере виноградной лозы, они могут нейтрализовать вредное действие токсигенных грибов и предупредить заболевание растения.

Нам кажется, что приведенные здесь факты намечают новые пути исследовательской работы для разрешения этиологии хлороза виноградной лозы.

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Красильников, ДАН, 90, № 6 (1953). ² Н. А. Красильников, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 14 (1954). ³ Е. А. Разница, Микробиология, 11, 3 (1942). ⁴ Я. П. Худяков, Микробиология, 4, 143 (1935).

Ю. Г. АЛЕЕВ

О ФУНКЦИОНАЛЬНОМ ЗНАЧЕНИИ БОКОВОГО
(ГОРИЗОНТАЛЬНОГО) ПОЛОЖЕНИЯ ТЕЛА У КАМБАЛООБРАЗНЫХ
(PLEURONECTIFORMES)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

Уплощение тела, превращение его в лист, является одним из наиболее своеобразных приспособлений рыб к придонному образу жизни. Адаптивное значение уплощения тела у придонных рыб (Bathoidei, Pleuronectiformes и др.) состоит прежде всего в маскировке при нахождении рыбы на грунте. Особенно интересный пример адаптации представляет собою боковое (горизонтальное) положение тела у камбалобразных; очевидно, функциональный смысл его не ограничивается уплощением тела, поскольку последнее может быть достигнуто и достигается в действительности (в таких группах, как



Рис. 1. *Pleuronectes flesus*, сидящая на грунте: *а* — в положении временного приземления, *б* — в положении длительного приземления

Bathoidei, Gobiidae, Lophioidei и др.) также путем dorзо-вентрального сжатия тела без нарушения его обычной ориентированности в пространстве.

Движение камбал изучено нами на примерах *Pleuronectes flesus luscus* Pallas (Pleuronectidae), *Rhombus maeoticus* (Pallas) (Bothidae) и *Solea nasuta* Pallas (Soleidae) путем наблюдений за движением этих рыб в аквариумах.

При наблюдении за камбалой прежде всего обращает на себя внимание та легкость, с которой она отрывается от грунта и садится на него. Сидеть на грунте камбала может в двух положениях: в положении временного приземления и в положении длительного приземления.

В положении временного приземления (рис. 1, *а*) передний и задний концы тела приподняты, все тело латерально согнуто и опирается на грунт многими точками слепой стороны; в этом случае касается грунта только сравнительно небольшой средний участок боковой поверхности тела и дистальные концы средних (удлиненных) лучей спинного и анального плавников. Из этого положения камбала с замечательной легкостью «взлетает» с грунта, действуя для этого лишь средними лучами спинного и анального плавни-

ков — отгибая их вниз (в сторону слепой стороны) и назад. Одного сильного удара указанных лучей достаточно для отделения камбалы от грунта, так как при выгнутом положении тела, когда передний конец его приподнят, сила лобового сопротивления (рис. 2, F) имеет составляющую, направленную вверх (рис. 2, A).

В положении длительного приземления (рис. 1, б) тело камбалы касается грунта всей слепой поверхностью. Поднятию со дна в этом случае предшествует переход к положению временного приземления.

Лучи спинного и анального плавников у камбал свободно наклоняются не только в продольном, но и в поперечном направлении. Отклоняя средние (наиболее длинные) лучи спинного плавника вперед и вниз, а средние лучи



Рис. 2. *Pleuronectes flesus*; схема приложения силы лобового сопротивления в момент отделения от грунта. F — сила лобового сопротивления, A и B — ее составляющие

анального плавника назад и вниз, сидящая на грунте камбала, оставаясь на одном месте, поворачивается в сторону спинного края; при обратном действии лучей (в спинном плавнике — назад, в анальном — вперед) — в сторону брюшного края.

Грудные плавники у камбал играют роль вертикальных рулей. Во время поворота в горизонтальной плоскости грудные плавники отводятся от тела и ставятся под углом к продольной оси тела. Грудные плавники играют также и роль локомоторных органов, но эта их функция является второстепенной.

Повороты в вертикальной плоскости осуществляются путем латеральных сгибаний тела; эти повороты камбала выполняет с большей легкостью и быстротой, чем повороты в горизонтальной плоскости.

Плавательные движения у камбал, как и у громадного большинства рыб, представляют собою волнообразные латеральные изгибания туловища. Однако изгибания эти происходят не в горизонтальной плоскости, как это известно для большинства рыб ⁽¹⁾, а в вертикальной, поскольку тело камбалы повернуто вокруг своей продольной оси на 90° .

Изгибания туловища в вертикальной плоскости для рыб с обычной формой тела более затруднительны и совершаются во время движения значительно реже, чем изгибания латеральные. Поэтому, если повороты в горизонтальной плоскости большинством рыб выполняются в значительной степени посредством латеральных изгибаний тела, то повороты в вертикальной плоскости — исключительно (или почти исключительно) действием плавников. При повороте в вертикальной плоскости тело рыбы, вследствие малой сгибаемости его в дорзо-вентральном направлении, остается практически прямым (с достаточным приближением можно принять его прямым). В этом случае на тело рыбы действуют поперечные силы реакции воды, равнодействующие которых (рис. 3, F^1 и F^2) образуют пару с вредным вращающим моментом, стремящимся отклонить передний конец тела в сторону, противоположную той, в которую производится поворот (показано стрелками на рис. 3). При повороте в горизонтальной плоскости тело рыбы, благодаря легкой сгибаемости его в латеральном направлении, изгибается по траектории, так что срединная ось тела приобретает кривизну, близкую к кривизне траектории, благодаря чему отмеченные выше поперечные силы реакции воды имеют минимальную величину. Таким образом, очевидно, что поворот, осуществляемый путем изгибания всего тела, более экономичен, чем выполняемый при помощи рулей, когда тело остается прямым.

Об этом свидетельствует также и то, что при быстрых поворотах в вертикальной плоскости (в частности вниз) многие рыбы ложатся на бок и осуществляют поворот путем латерального изгибания туловища. Мы наблюдали это у представителей родов *Esox*, *Rutilus*, *Leuciscus*, *Alburnus*, *Chalcalburnus*, *Carassius*, *Cyprinus*, *Trachurus*, *Sarda* и многих других.

Для рыб, не ведущих придонного образа жизни, в процессе движения повороты в горизонтальной и вертикальной плоскостях являются одинаково вероятными.

Рыбы придонные, в том числе и камбалы, часто переходящие от плавания к неподвижному пребыванию на грунте, чаще совершают повороты в вертикальной плоскости, чем в горизонтальной. В этом случае повороты в гори-

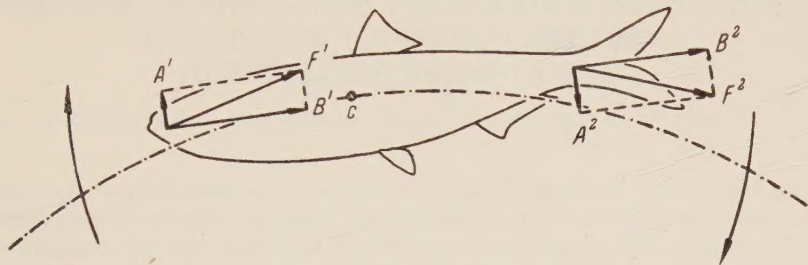


Рис. 3. Схема приложения сил лобового сопротивления, действующих на рыбу при повороте в вертикальной плоскости. F^1 и F^2 — равнодействующие сил лобового сопротивления; A^1 , B^1 , A^2 и B^2 — их составляющие; c — центр тяжести; пунктиром изображена траектория.

зонтальной и вертикальной плоскостях при плавании также одинаково вероятны, однако число поворотов в вертикальной плоскости неизбежно увеличивается за счет выполнения их при посадке на грунт и отделении от него. Таким образом, в этом случае при обычном положении тела наиболее часто совершаемый вид поворотов (поворот в вертикальной плоскости) выполняется наименее совершенным способом — посредством применения рулей при прямом туловище.

В филогенезе *Pleuronectiformes* преодоление этого несоответствия состояло в осуществлении поворота тела вокруг его продольной оси на 90° , т. е. в замене дорзо-вентральных изгибаний тела латеральными. При этом плоскость латеральных изгибаний тела совмещается с вертикальной плоскостью, благодаря чему облегчается наиболее часто совершаемый вид поворотов — повороты в вертикальной плоскости. К боковому (горизонтальному) положению тела предки камбалообразных пришли, надо полагать, благодаря частой замене при поворотах в вертикальной плоскости дорзо-вентральных изгибаний тела латеральными, что, как мы отметили, известно для многих рыб.

Севастопольская биологическая станция
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Шулейкин, Изв. АН СССР, ОМОН, 8, 1151 (1934).

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Н. А. ИЗЮМОВА

**О ЗАРАЖЕНИИ ХИЩНЫХ РЫБ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА
ЛИЧИНКАМИ ШИРОКОГО ЛЕНТЕЦА
(*DIPHYLLOBOOTHRIUM LATUM*)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

Рыбинское водохранилище является пока одним из наиболее крупных искусственных водоемов страны. Добываемая в этом водоеме рыба составляет значительную часть пищи населения городов и сел, расположенных поблизости от него. Хищные рыбы — судак, щука, окунь, налим — занимают значительное место в уловах.

На второй год образования водохранилища, в 1942 г. В. П. Столяровым⁽²⁾ было предпринято обследование выше названных рыб на зараженность их личинками широкого лентеца — *Diphyllbothrium latum*. Он констатировал значительную зараженность ими щуки, налима, меньшую окуня и отсутствие заражения у судака. Более позднее исследование этого же автора⁽³⁾ в 1945—1948 гг. дало отрицательный результат — личинки широкого лентеца в рыбах водохранилища не были обнаружены. Тем не менее санитарно-эпидемиологические станции Ярославской обл. продолжают регистрировать случаи заражения населения широким лентецом. Это заставило нас еще раз вернуться к этому вопросу.

В 1954—1955 гг. нами было проведено специальное обследование хищных рыб водохранилища на зараженность личинками широкого лентеца. Обследование велось по всему водохранилищу, но главным образом в районе крупных населенных пунктов — городов Углича, Мышкина, Щербакова, Пошехоно-Володарска, Череповца, Весьегонска, а также поблизости от рыболовецких колхозов.

Все исследованные рыбы были половозрелыми и имели промысловые размеры. Рыбы добывались из тралов, сетей и неводов. Всего было обследовано 665 рыб. Было установлено, что хищные рыбы водохранилища являются носителями личинок широкого лентеца. Наиболее зараженной оказалась щука — 70,3% от числа обследованных рыб. Паразиты локализовались в мускулатуре, печени и икре. Число червей в одной рыбе 19—25 экз. На втором месте по зараженности стоит окунь: 65,7%. Личинки встречались главным образом в мускулатуре (7—10 экз.). Налим заражен на 37,0%. В печени и мускулатуре некоторых рыб было до 17 личинок широкого лентеца. Наименее зараженным в водохранилище является судак: 2,1%.

Значительная зараженность рыб личинками широкого лентеца создает угрозу распространения дифиллоботриоза среди населения прилегающих к водохранилищу городов и сел.

Заражение людей происходит при употреблении в пищу недостаточно проваренной или прожаренной рыбы. Однако главным источником заражения служит слабо посоленная щучья икра, которая является излюбленным блюдом местного населения.

Дифиллоботриоз в районе Рыбинского водохранилища должен заслуживать серьезного внимания со стороны работников здравоохранения.

Необходимо принять срочные меры для профилактики и борьбы с этим опасным паразитом человека.

Следует иметь в виду то обстоятельство, что Волга уже превращается в каскад водохранилищ — отчасти замкнутых водоемов.

По данным А. Ф. Кошевой ⁽¹⁾, работавшей на Волге в районе г. Куйбышева, дифиллоботриоз уже имеет там место и среди населения и среди рыб. Правда, зараженность рыб личинками широкого лентеца там слабее, чем в Рыбинском водохранилище. Однако, если не будет принято соответствующих мер, то это заболевание в условиях водохранилищ найдет благоприятные условия. С одной стороны, возможно проникновение в эти водоемы зараженных личинками паразита рыб из Рыбинского водохранилища. С другой стороны, в самих водохранилищах создаются благоприятные условия для таких рыб, как щука, окунь, являющихся носителями личинок широкого лентеца.

Научно-исследовательская биологическая
станция «Борок» им. Н. А. Морозова
Академии наук СССР

Поступило
25 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Ф. Кошева, Зоол. журн., 31, в. 5, 779 (1952). ² В. П. Столяров, Тр. Ленингр. общ. естествоисп., 21, в. 4, 261 (1952). ³ В. П. Столяров, Тр. Ленингр. общ. естествоисп., 22, в. 4, 160 (1954).